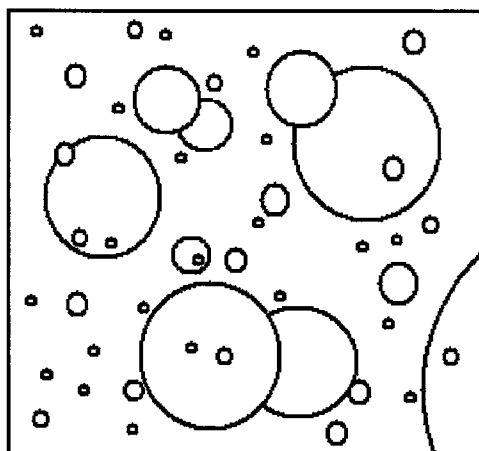




Utilização de um Monitor de Partículas para a Determinação da Concentração Mássica de Aerossóis à Superfície e Validação das Medições

*Dissertação submetida à Universidade de Évora para obtenção
do grau de Mestre em Clima e Ambiente Atmosférico*

Sérgio Nepomuceno Pereira



Tese orientada por

Doutor Frank Wagner

Professora Doutora Ana Maria Silva

Évora 2006

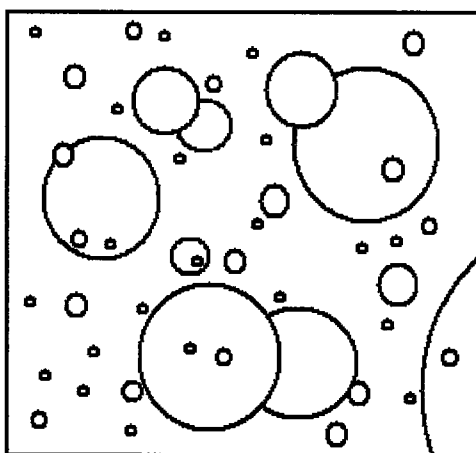
Dep. do no 713



Utilização de um Monitor de Partículas para a Determinação da Concentração Mássica de Aerossóis à Superfície e Validação das Medições

*Dissertação submetida à Universidade de Évora para obtenção
do grau de Mestre em Clima e Ambiente Atmosférico*

Sérgio Nepomuceno Pereira



160 707

Tese orientada por

Doutor Frank Wagner

Professora Doutora Ana Maria Silva

Évora 2006

*À Mónica
e ao Henrique*

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Doutor Frank Wagner e Doutora Ana Maria, por toda a sabedoria que me têm transmitido; pela disponibilidade que sempre tiveram em acompanhar e orientar este trabalho; pelos merecidos sermões; pelas críticas e proveitosas discussões; pela amizade e compreensão nos momentos críticos.

Ao Nuno Belo, pela inestimável colaboração relativamente ao HiVol e ao Nefelómetro.

Aos professores e colegas do Mestrado e do Centro de Geofísica de Évora que directa ou indirectamente sempre me apoiaram.

Ao Samuel Bárias, sempre disponível e esclarecido.

À equipa da Divisão da Qualidade do Ar do Instituto do Ambiente, nomeadamente ao Eng. João Matos.

E last but not the least aos meus pais a quem tudo devo.

Índice

Índice	i
Resumo	iii
Abstract.....	iv
Lista de símbolos e unidades	v
1 - Introdução	1
1.1 – Importância dos aerossóis.....	1
1.2 - Objectivos	3
2 – Os aerossóis atmosféricos.....	5
2.1 – Origem	5
2.2 – Algumas propriedades	7
2.3 – Medição da concentração mássica dos aerossóis	11
2.4 – Coeficiente de dispersão dos aerossóis e a sua relação com a concentração mássica	13
3 – Instrumentação	16
3.1 – Amostrador PM ₁₀ de grande volume (HiVol)	16
3.2 – TEOM – monitor de microbalança oscilante.....	17
3.2.1 – Introdução.....	17
3.2.2 – Configuração do TEOM	18
3.2.3 – Princípio de funcionamento.....	20
3.2.4 – Operação do TEOM	23
3.2.5 – Amostragem e transporte.....	26
3.3 – Estimativa da perda de partículas na tubagem de acesso ao TEOM	29
3.3.1 – Os números de Reynolds	31
3.3.2 – Outros parâmetros essenciais ao cálculo das perdas	32
3.3.3 – Perda de partículas devido à difusão nas paredes do tubo.....	34
3.3.4 – Perda de partículas devido à deposição inercial em curvaturas do tubo	35
3.3.5 – Perda de partículas devido à deposição gravitacional em secções oblíquas do tubo	36
3.3.6 – Resultados e discussão	36
3.4 – O Nefelómetro	41
3.4.1 – Perdas no tubo do Nefelómetro	41

4 – Comparação do TEOM com um HiVol.....	44
4.1 – Introdução.....	44
4.2 – Análise de regressão	45
4.3 – Resultados.....	46
4.3.1 – Parâmetros obtidos na análise de regressão.....	46
4.3.2 – Equação de calibração do TEOM.....	50
4.3.3 – Discussão dos resultados	51
5 – O TEOM na plataforma observacional do Centro de Geofísica de Évora	58
5.1 – Introdução.....	58
5.2 – Avaliação da concentração mássica PM ₁₀ em Évora.....	63
5.3 – Comparação entre as medições do TEOM e do Nefelómetro - casos de estudo	66
5.3.1 - Atmosfera com carga de aerossóis baixa	68
5.3.2 - Poeiras do deserto	70
5.3.3 - Incêndios florestais.....	72
5.3.4 – Poluição urbana/industrial	74
5.3.5 – Comparação dos casos de estudo.....	76
6 – Considerações e conclusões finais.....	79
Referências Bibliográficas.....	82

Resumo

Este trabalho tem como objectivos a instalação e a calibração de um monitor de partículas de microbalança oscilante (TEOM) para medir a concentração mássica dos aerossóis, à superfície, em Évora. Ao adicionar este instrumento aos já existentes na plataforma observacional do CGE monitorizou-se pela primeira vez a qualidade do ar ambiente em Évora e complementou-se o estudo das propriedades microfísicas dos aerossóis à superfície.

O TEOM foi calibrado através da comparação das suas medições com as medições de um impactador gravimétrico (HIVOL). Foi aplicada uma regressão linear de forma a corrigir o sinal não calibrado do TEOM. A equação de ajuste às observações foi $C_{m,corr}^{TEOM} = 1.66C_m^{TEOM} + 0.36$, onde C_m representa a concentração mássica dos aerossóis. A diferença entre as medições dos dois instrumentos foi atribuída fundamentalmente à perda de partículas no tubo de transporte entre a cabeça de amostragem PM₁₀ e o TEOM.

O valor médio da concentração mássica dos aerossóis para Évora, entre Janeiro e Agosto de 2006, foi de $23.5 \mu g m^{-3}$. Os valores médios diários, mínimo e máximo, obtidos durante este período foram de 4.7 e $98.1 \mu g m^{-3}$, respectivamente.

Foram feitas comparações entre as concentrações mássicas medidas pelo TEOM e os coeficientes de dispersão espectral medidos por um Nefelómetro; Foram utilizados vários casos de estudo, correspondentes a diferentes situações de aerossóis que ocorreram em Évora durante o período de estudo. Foi calculada a eficiência mássica de dispersão e os valores obtidos mostraram diferenças em função do tipo de aerossóis presentes: $1.1 m^2 g^{-1}$ para poeiras do deserto, $3.5 m^2 g^{-1}$ para os aerossóis produzidos nos incêndios florestais, $5.4 m^2 g^{-1}$ para poluição urbana/industrial e $1.6-3.6 m^2 g^{-1}$ em situações de baixa carga de aerossóis.

Abstract

Using a particle monitor for the determination of aerosol mass concentration at the surface and validation of the measurements

The goal of the present work is the installation and calibration of an oscillating microbalance particle monitor (TEOM) for measuring aerosol mass concentration at the surface in Évora. By adding this instrument to the ones already installed in the CGE's observatory, air quality monitoring was done for the first time at Évora and a contribution to the study of aerosol microphysical properties near the surface was made.

TEOM was calibrated by comparing its measurements with the ones obtained with a gravimetric impactor (HIVOL). Linear regression analysis was applied in order to correct for the TEOM's non-calibrated signal. The obtained equation fitted to the measurements was $C_{m,corr}^{TEOM} = 1.66C_m^{TEOM} + 0.36$ where C_m is the aerosol mass concentration. The differences between measurements of both instruments were imputed basically to particle losses through the transport pipe placed between the sampling head and mass transducer of the TEOM.

The average aerosol mass concentration obtained at Évora, between January and August 2006, was $23.5 \mu g m^{-3}$. Minimum and maximum values of daily average values obtained for this period were 4.7 and $98.1 \mu g m^{-3}$, respectively.

Comparisons between TEOM aerosol mass concentrations and aerosol spectral scattering coefficients measured with a Nephelometer were performed. Several case studies corresponding to different aerosol situations were used. Mass scattering efficiencies were retrieved and the results denoted differences according to the aerosol type: $1.1 m^2 g^{-1}$ for desert dust, $3.5 m^2 g^{-1}$ for forest fire smoke particles, $5.4 m^2 g^{-1}$ for pollution, and $1.6-3.6 m^2 g^{-1}$ for situations with a low aerosol load (background).

Lista de símbolos e unidades

a	Declive da recta de regressão	
b	Ordenada na origem da recta de regressão	(μgm^{-3})
C_m	Concentração mássica dos aerossóis	(μgm^{-3})
C_c	Factor de correcção de escorregamento	
C_m^{TEOM}	Concentração mássica dos aerossóis medida pelo TEOM	(μgm^{-3})
$C_{m,corr}^{TEOM}$	Concentração mássica corrigida dos aerossóis medida pelo TEOM	(μgm^{-3})
C_m^{HiVol}	Concentração mássica dos aerossóis medida pelo HiVol	(μgm^{-3})
d_i	Diâmetro interno do tubo de transporte	(m)
D	Coeficiente de difusão	$(m^2 s^{-1})$
d_{50}	Diâmetro de corte da cabeça de amostragem	(μm)
d_A	Diâmetro aerodinâmico das partículas	(μm)
d	diâmetro geométrico das partículas	(μm)
$E_s(\lambda, r, m)$	Eficiência mássica de dispersão	$(m^2 g^{-1})$
$E_s(500nm)$	Eficiência mássica de dispersão (comprimento de onda de 500nm)	$(m^2 g^{-1})$
f	Frequência de oscilação	(s^{-1})
g	Aceleração da gravidade	$(9.81 m s^{-2})$
K	Constante da mola	(kgs^{-2})
k	Constante de Boltzmann	$(1.38 \times 10^{-23} JK^{-1})$
L	Comprimento do tubo de transporte	(m)
m'	Índice de refração	
m	Massa	(kg)
m_F	Massa do filtro do TEOM	(kg)
m_0	Massa do tubo transdutor do TEOM	(kg)
n_N	Espectro de dimensões em número dos aerossóis	(m^{-3})
n_V	Espectro de dimensões em volume dos aerossóis	$(\mu m^3 m^{-3})$
P	Pressão	(Nm^{-2})
$Q_s(\lambda, r, m)$	Eficiência de dispersão dos aerossóis	
Q	Caudal	$(m^3 s^{-1})$

R – Coeficiente de correlação	
r – Raio geométrico das partículas	(μm)
Re – Número de Reynolds	
Re_p – Número de Reynolds das partículas	
S – Secção do tubo de transporte	(m^2)
Stk – Número de Stokes	
t – Tempo	(s)
T – Temperatura absoluta	(K)
T_{am} – Período de amostragem	(s)
V_{ar} – Volume de ar	(m^3)
v_{td} – Velocidade terminal de deposição	(ms^{-1})
v – Velocidade média do fluído no tubo	(ms^{-1})
α – Expoente de Angstrom	
Δm – Incremento de massa	(kg)
Δt – Intervalo de tempo	(s)
Δa – Erro padrão do declive	
Δb – Erro padrão da ordenada na origem	(μgm^{-3})
ε_{tot} – Eficiência total de transporte	
ε_{dif} – Eficiência de transporte devido à difusão de partículas nas paredes do tubo	
ε_{iner} – Eficiência de transporte devido à deposição inercial em curvaturas do tubo	
ε_{grav} – Eficiência de transporte devido à deposição gravitacional em secções inclinadas	
λ – Comprimento de onda	(μm)
ρ – Massa volúmica	(kgm^{-3})
ρ_p – Massa volúmica das partículas	(kgm^{-3})
σ_A – Desvio padrão do ajuste	(μgm^{-3})
$\sigma_s(\lambda)$ – Coeficiente de dispersão dos aerossóis	(m^{-1})
$\sigma_s(500nm)$ – Coeficiente de dispersão (comprimento de onda de 500nm)	(m^{-1})
τ – Tempo de relaxação	(s)
ϕ – Ângulo de curvatura do tubo	(rad)
η – Viscosidade cinemática do ar	$(1.81 \times 10^{-5} Nsm^{-2})$
ψ – Parâmetro de deposição (no cálculo das perdas por difusão no tubo)	

1 - Introdução

Considere-se um sistema constituído por partículas (no estado sólido ou líquido) em suspensão num gás; tal sistema é denominado aerossol. Portanto, um aerossol é um sistema multifásico, também designado por sistema disperso. Em estudos relacionados com a qualidade do ar, o interesse reside nas partículas, por isso é comum utilizar-se o termo matéria particulada, PM (do inglês particulate matter), ou simplesmente partículas.

As partículas são produzidas e introduzidas na atmosfera, em grande número, por processos naturais ou resultantes da actividade humana (aerossóis antropogénicos). A sua influência e interesse estendem-se a diversos domínios que vão da qualidade do ar (em ambientes exteriores e interiores) ao clima local, regional e global, passando pela visibilidade atmosférica, formação de nuvens e processos químicos na atmosfera.

Os aerossóis são ainda um dos componentes da atmosfera menos compreendidos. Diversas propriedades e processos relacionados designadamente com a sua formação, transformação e remoção na atmosfera explicam que estejam ainda mal quantificados, o que tem limitado um conhecimento mais preciso acerca da sua importância e influência.

1.1 – Importância dos aerossóis

Os aerossóis interagem com a radiação solar e terrestre através dos mecanismos de dispersão e absorção de radiação; a sua presença modifica o campo radiativo na atmosfera (forçamento radiativo directo) com efeitos no clima. As partículas ao dispersarem a radiação solar contribuem para a redução do fluxo que chega à superfície, e, consequentemente para um arrefecimento da baixa atmosfera junto à superfície. Para além do efeito directo dos aerossóis sobre o campo da radiação, os mesmos podem, no caso de serem absorventes da radiação solar, contribuir para aquecer a atmosfera

localmente e assim alterarem a dinâmica da atmosfera e das nuvens; é o chamado efeito semi-directo sobre o clima.

Para quantificar a influência dos aerossóis sobre o sistema climático é necessário conhecer a sua quantidade e a sua distribuição espacial e temporal na atmosfera, bem como as suas propriedades físicas e químicas (estas determinam as propriedades radiativas). Ambos os conhecimentos padecem ainda de grandes incertezas; é necessário mais trabalho experimental de forma que estas incertezas possam ser quantificadas.

A presença de aerossóis tem ainda influência na visibilidade atmosférica ou alcance visual; quanto maior for a quantidade de aerossóis menor será o alcance visual (Hinds, 1999).

A existência dos aerossóis é também essencial para a formação de nuvens [Twomey, 1974; Albrecht, 1989; Rosenfeld, 2000], pois são eles que actuam como núcleos de condensação (cloud condensation nuclei, CCN) ou de congelação (cloud ice nuclei, CIN) nos quais o vapor de água é adsorvido e muda de fase, isto é, sofre nucleação (até que eventualmente as gotas de água em crescimento sejam suficiente “pesadas” para resistirem à força gravítica e precipitem). A quantidade de aerossóis influencia o desenvolvimento e as propriedades das nuvens. Se existir um número elevado de núcleos de condensação devido, por exemplo, a um episódio de poluição urbana ou de incêndio florestal que contaminem as nuvens, estas terão maior concentração de gotículas, um albedo superior e assim maior eficácia na dispersão da radiação solar (forçamento radiativo indirecto que tende a causar arrefecimento abaixo das nuvens). Além disso, o raio médio das gotículas será menor, já que a água disponível é repartida por um maior número de CCN; é assim possível que as gotas não atinjam as dimensões suficientes para que possa ocorrer precipitação, aumentando o tempo de vida das nuvens e portanto contribuindo também para aumentar o albedo da nuvem.

Os aerossóis desempenham também um importante papel do ponto de vista da qualidade do ar porque são um dos componentes da poluição atmosférica, para além dos gases (dióxido de enxofre, dióxido de azoto, ozono, monóxido de carbono, entre muitos outros). O seu impacte na saúde pública é desde há muito reconhecido. Existem registos de queixas relacionadas com a qualidade do ar na Roma antiga. Em 1273 a combustão de carvão chegou a ser proibida em Londres devido à elevada poluição daí decorrente; ficou célebre o intenso episódio de poluição em Dezembro de 1952 em Londres, do qual resultaram milhares de mortos; durante este episódio, as concentrações de partículas

terão atingido valores da ordem de $1000 \mu\text{gm}^{-3}$ [Pinto e Grant, 1999]. A qualidade do ar em ambientes interiores, nomeadamente em locais de trabalho e não só, tornou-se também uma preocupação actual. Muitos ramos da indústria, nomeadamente electrónica e farmacêutica necessitam de locais com atmosfera controlada e livre de partículas em suspensão.

1.2 - Objectivos

Há vários anos que o Centro de Geofísica de Évora, CGE, tem nos aerossóis uma das suas principais linhas de investigação, nomeadamente ao nível das propriedades ópticas na coluna atmosférica [Costa, 2004; Santos, 2005a; Elias et al., 2006] mas também à superfície [Belo, 2004]. Foi entretanto adquirido um monitor de aerossóis de microbalança oscilante TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) Series 1400a, instrumento que permite medir a concentração mássica dos aerossóis à superfície; encontra-se em funcionamento desde Janeiro de 2006. Este instrumento, aparentemente o único a operar em Portugal, é utilizado há alguns anos em estações de monitorização da qualidade do ar ambiente em diversos países. Com este trabalho pretendeu-se fundamentalmente:

- i. Instalar e adicionar o TEOM aos instrumentos existentes na plataforma observacional do CGE em Évora, com o objectivo de quantificar a carga de aerossóis à superfície, e contribuir para complementar o estudo das propriedades microfísicas dos aerossóis à superfície.
- ii. Calibrar, caracterizar o instrumento e efectuar o controlo de qualidade das suas medições, com o objectivo de poder monitorizar a qualidade do ar no que respeita à quantidade de matéria particulada.

Para isso, esta tese desenrola-se ao longo de 6 capítulos, sendo que neste primeiro se incluem os objectivos do trabalho e a importância dos aerossóis em diferentes contextos. O Capítulo 2 contém alguns tópicos sobre os aerossóis, algumas propriedades e grandezas importantes para os capítulos que se seguem. A descrição dos instrumentos

utilizados neste trabalho é feita no Capítulo 3; a descrição do TEOM é feita de forma mais detalhada e são feitas estimativas para as perdas teóricas de massa devido à secção de transporte presente na configuração utilizada para o instrumento. No Capítulo 4 o TEOM é confrontado com um impactador gravimétrico, e é obtida uma equação de calibração que permite corrigir as leituras do TEOM. No capítulo 5 é apresentada uma caracterização (média) da qualidade do ar à superfície, devido aos aerossóis, em Évora. Adicionalmente, através de alguns casos de estudo, é feita uma interligação entre o TEOM e um Nefelómetro, permitindo relacionar a carga de aerossóis e as suas propriedades ópticas à superfície. O Capítulo 6 contém as conclusões finais deste trabalho.

2 – Os aerossóis atmosféricos

2.1 – Origem

Os aerossóis podem ser classificados, quanto à origem das fontes, como naturais ou antropogénicos. Os aerossóis naturais resultam de diversos fenómenos naturais que actuam no planeta. As poeiras minerais resultantes do fraccionamento da matéria crustal, devido à erosão, são um exemplo. Os sais marinhos constituem outra importante classe de aerossóis de origem natural. Os aerossóis antropogénicos são resultantes da actividade humana; todos os processos de combustão (produção energética, transportes, actividades domésticas e industriais) ou actividades que utilizem métodos abrasivos (extracção de minérios, construção civil) contribuem para a introdução na atmosfera de um grande número de partículas.

Os aerossóis são considerados primários se foram injectados na atmosfera directamente a partir das fontes (por exemplo, emissões directas de transportes rodoviários, industriais ou domésticas, ressuspensão de poeiras ou sais marinhos), ou secundários se surgiram directamente na atmosfera como resultado de conversão gás-partícula (conversão de dióxido de enxofre, óxidos de azoto e compostos orgânicos voláteis são exemplos). Os aerossóis primários são produzidos essencialmente à superfície (exceptuando, talvez, as emissões dos transportes aéreos e as partículas de origem cósmica) e injectados directamente na camada limite, podendo posteriormente atingir camadas mais altas na troposfera ou mesmo a estratosfera (produtos vulcânicos, a partir de SO₂).

A permanência de partículas na atmosfera é um processo dinâmico (e altamente complexo) em que estas são continuamente introduzidas através de diversos mecanismos em simultâneo e sujeitas a diferentes processos de transformação e de remoção. A quantidade de aerossóis num dado local e num determinado instante dependerá assim do balanço entre os mecanismos de produção, transporte e de remoção. Tendo em conta que ambos os processos são bastante variáveis no espaço e no tempo e dependem de vários factores, principalmente climáticos e geográficos, fica claro que a

variabilidade espaço-temporal dos aerossóis é elevada. A tabela 1 mostra diversas fontes de produção de aerossóis, naturais e antropogénicos (ao nível global), e respectivas estimativas em termos de taxa de massa produzida anualmente. Note-se a enorme incerteza dessas estimativas; é uma consequência das dificuldades inerentes ao cálculo preciso da carga de aerossóis injectados e produzidos na atmosfera. Globalmente, a massa de partículas na atmosfera devido a processos naturais é várias vezes superior à produzida por processos antropogénicos, embora localmente nas zonas mais industrializadas o contrário possa acontecer, e a produção humana de aerossóis exceda a produção natural. As fontes naturais de produção são geralmente extensas (se descontarmos os incêndios de origem natural) e distribuídas uniformemente no globo (os oceanos onde se produzem os sais marinhos ou os grandes desertos das zonas subtropicais); as fontes antropogénicas são mais localizadas no espaço e predominam nas zonas do globo com maior densidade populacional, industrial e agrícola. Uma quantidade significativa dos aerossóis é produzida na própria atmosfera através de processos fotoquímicos e conversão gás-partícula, principalmente devido a gases produzidos por actividades humanas, mas também por actividades naturais.

A figura 2.1 mostra, a título de exemplo, duas imagens de partículas, de poeira do deserto e cinza vulcânica, obtidas por microscopia electrónica de varrimento.

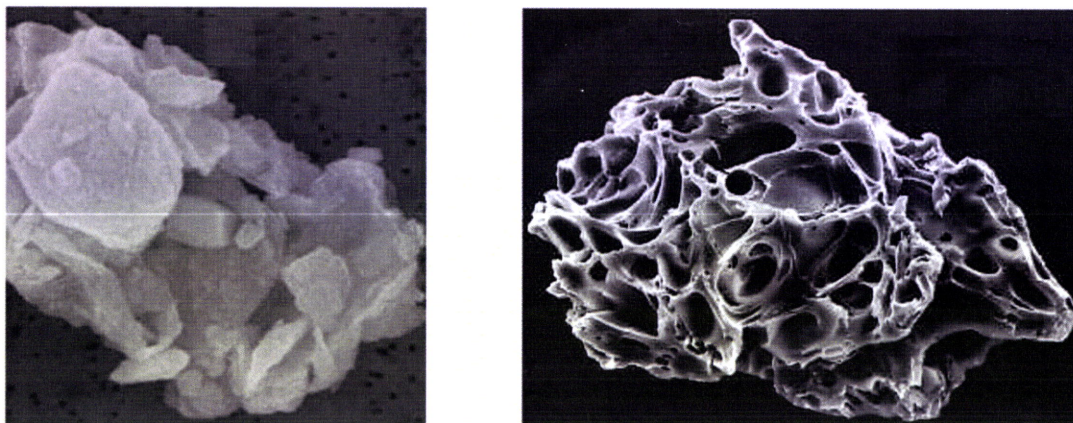


Figura 2.1 – Poeira do deserto (à esquerda) e cinza vulcânica (à direita). As suas dimensões são de alguns micrómetros. Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento. Fonte: <http://www.atmosphere.mpg.de/enid/25s.html>.

Tabela 1.1 – Estimativas de emissões de aerossóis atmosféricos, a nível global e por ano. Adaptado de [Hinds, 1999].

	Estimativa (Tg/ ano)
Fontes naturais	
Solos (poeiras minerais)	1000-3000
Oceanos (saís marinhos)	1000-10000
Actividade vulcânica	4-10000
Desperdícios biológicos (pólen, bactérias, ...)	26-80
Fogos florestais	3-150
Gases (conversão gás-partícula)	100-260
Processos fotoquímicos	40-200
Total devido a fontes naturais	2200-24000
Fontes antropogénicas	
Emissões directas	50-160
Gases (conversão gás-partícula)	260-460
Processos fotoquímicos	5-25
Total devido a fontes antropogénicas	320-640

2.2 – Algumas propriedades

A característica física mais importante de uma população de aerossóis é o seu espectro de dimensões. A dimensão das partículas pode variar entre alguns nanómetros e $\sim 100 \mu\text{m}$, o que significa um vasto espectro que se estende por cinco ordens de grandeza. A sua importância é tal que as leis físicas que regem o comportamento de uma partícula pouco maior do que uma molécula (alguns nanómetros) e outra, digamos, de $10 \mu\text{m}$ são completamente distintas. No primeiro caso, o comportamento das partículas é determinado pelas leis do movimento browniano¹; no segundo caso, as partículas são influenciadas pela força gravitacional que promove a sua deposição. O

¹ Movimento aleatório das partículas devido a colisões com moléculas de gás.

vasto espectro de dimensões conduz a uma dificuldade adicional na caracterização dos aerossóis dado que nenhum instrumento ou técnica são passíveis de ser utilizados para todas as dimensões.

É necessária uma referência ao conceito de dimensão quando falamos de aerossóis. Se os aerossóis fossem esferas perfeitas então seriam completamente caracterizados pelo seu diâmetro (ou raio) geométrico. Mas tal não é normalmente o caso; na realidade, as partículas podem assumir as mais variadas formas (para além das múltiplas composições químicas e estados de mistura possíveis). A maneira usual de abordar a não esfericidade das partículas reside no conceito de diâmetro equivalente. Define-se diâmetro equivalente como o diâmetro de uma esfera que tem uma determinada propriedade física do mesmo valor relativamente à partícula em questão. Diferentes tipos de instrumentos podem fornecer diferentes valores para o diâmetro das partículas; não existe uma forma de obter uma medida universal das dimensões das partículas. Por exemplo, o diâmetro (equivalente) de difusão é o diâmetro de uma esfera de densidade unitária com a mesma taxa de difusão que a partícula em questão; o diâmetro (equivalente) de mobilidade eléctrica é o diâmetro de uma esfera de densidade unitária que se move à mesma velocidade da partícula quando sujeita a um campo eléctrico.

Neste trabalho importa considerar o diâmetro (equivalente) aerodinâmico, ou, simplesmente diâmetro aerodinâmico, d_A , que como o nome deixa antever, é um indicador da forma como uma partícula se movimenta no gás em que está suspensa. É o diâmetro da partícula esférica de densidade unitária com a mesma velocidade de deposição da partícula em questão. Dito de outra forma, se a velocidade terminal (velocidade, constante, quando as forças gravítica e de atrito se equilibram) de uma partícula qualquer é igual à de uma gota esférica de água de diâmetro D , então diz-se que o diâmetro aerodinâmico da partícula é D , independentemente da sua forma, densidade e dimensão geométrica. O conceito de diâmetro aerodinâmico é também importante em movimentos acelerados como caudais em tubos com curvaturas ou variações na sua secção. Como se verá, neste trabalho o diâmetro aerodinâmico é de crucial importância no contexto da instrumentação utilizada.

Na atmosfera é possível encontrar partículas de todas as dimensões como consequência dos diferentes processos de formação e reacções físico-químicas na atmosfera. A forma mais eficaz de representar uma população de partículas consiste em utilizar uma função de distribuição de dimensões (ou espectro de dimensões). Esta função pode reportar-se a número, superfície, volume, massa ou uma qualquer

propriedade que dependa das dimensões das partículas. Junge utilizou uma lei de potência para a função de distribuição (denominada distribuição de Junge) em número e posteriormente [Whitby, 1978 em Seinfeld e Pandis, 1998] usou uma distribuição em volume onde foram revelados três modos distintos:

- Modo de nucleação (nuclei mode) entre $0.005 \mu\text{m}$ e $0.1 \mu\text{m}$.
- Modo de acumulação (accumulation mode) entre $0.1 \mu\text{m}$ e $2 \mu\text{m}$.
- Modo grosseiro (coarse mode) para dimensões superiores a $2 \mu\text{m}$.

A distribuição de Junge salienta o facto de o número de partículas mais pequenas ser quase sempre superior ao das partículas de maiores dimensões. No entanto, quando uma distribuição em volume ou massa é utilizada, a maior contribuição vem das partículas maiores (a razão entre as massas de uma partícula de $10 \mu\text{m}$ e outra de $0.1 \mu\text{m}$, ambas com a mesma densidade, é da ordem de 10^6). A figura 2.2 mostra duas funções de distribuição de dimensões, em número e em volume, em ambiente rural e urbano.

Uma classificação aceite e bastante utilizada consiste em considerar duas classes de partículas: a fracção fina, que considera partículas de diâmetro inferior a $2.5 \mu\text{m}$ e a fracção grosseira para partículas de diâmetro superior a $2.5 \mu\text{m}$ (também se utiliza o valor de $1 \mu\text{m}$ para decompor as fracções). Geralmente as partículas finas e grosseiras têm diferentes origens, têm diferentes composições químicas e sofrem diferentes transformações, são removidas da atmosfera através de diferentes mecanismos (deposição seca ou deposição húmida, por exemplo), têm diferentes propriedades ópticas e penetram de forma diferenciada no aparelho respiratório; “(...) por isso a distinção entre partículas finas e grosseiras é fundamental em qualquer discussão acerca da física, química, efeitos na saúde e medição de aerossóis” [Seinfeld e Pandis, 1998]. A fracção fina inclui os modos de nucleação e acumulação definidos por Whitby; o modo de nucleação é caracterizado por um grande número de partículas, mas que contribuem pouco para a massa total de aerossóis. Estas partículas surgem normalmente através de condensação de vapores. A sua remoção deve-se principalmente à coagulação² entre elas e com partículas maiores. As partículas no modo de acumulação podem resultar da coagulação de partículas mais pequenas e da condensação de vapores em partículas já existentes (também pode existir uma componente mineral porveniente de fraccionamento). As partículas do modo grosseiro são geralmente formadas em processos mecânicos, naturais ou de origem humana. Devido às suas dimensões, tendem

² Coagulação é o processo em que as partículas colidem umas com as outras, devido ao seu movimento relativo, e formam aglomerados, isto é, partículas maiores dimensões.

a sedimentar rapidamente tendo por isso tempos de residência curtos. As partículas do modo de acumulação tendem a ter tempos de residência mais elevados quando comparados com os outros dois modos.

Foi referido anteriormente que a dimensão das partículas determina a sua capacidade de penetração no aparelho respiratório (e a composição química que define a sua toxicidade). Do ponto de vista da qualidade do ar, e de acordo com a ISO (International Organization Standard) [de Freitas, 2006], as partículas dividem-se em:

- Fracção inalável, a fracção das partículas no ar ambiente que podem ser inaladas através do nariz ou da boca.
- Fracção torácica, a fracção das partículas inaláveis que pode penetrar até aos pulmões. Esta fracção corresponde a PM_{10} (partículas cujo diâmetro aerodinâmico é inferior a $10\ \mu m$).
- Fracção respirável, corresponde à fracção das partículas inaladas que podem atingir a região alveolar, $PM_{2.5}$ (partículas cujo diâmetro aerodinâmico é inferior a $2.5\ \mu m$)

Normalmente os aerossóis contêm alguma água. Esta quantidade de água depende da humidade relativa. Quanto mais elevada for a humidade relativa maior é a condensação de água sobre as partículas e maiores e mais massivas elas se tornam. Em geral, os aerossóis são constituídos simultaneamente por matéria solúvel e insolúvel. Esta interacção pode ser fraca se as partículas forem hidrofóbicas (no caso do Silício insolúvel) ou produzir uma dissolução completa, se as partículas foram altamente higroscópicas como é o caso do cloreto de sódio (e se houver H_2O suficiente). As situações intermédias predominam, já que as partículas podem ter constituições químicas bastante variadas e variáveis.

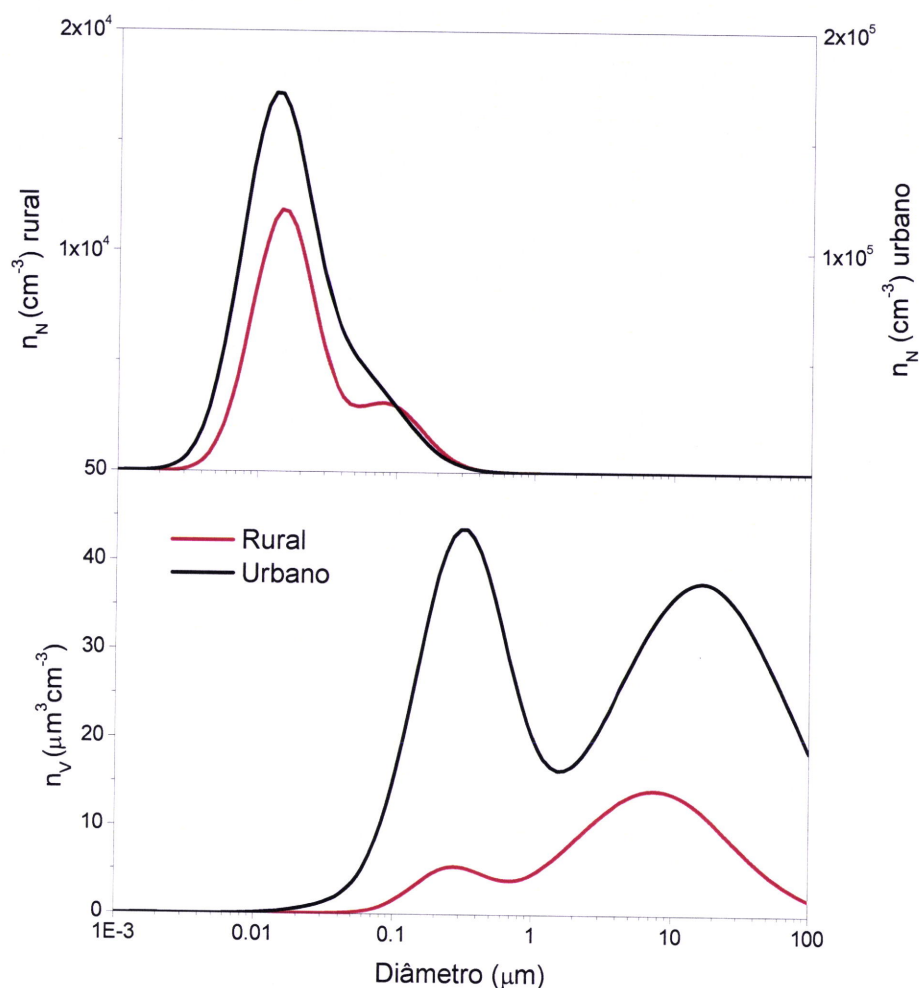


Figura 2.2 – Funções de distribuição de dimensões (a) em número, n_N , e (b) em volume, n_V , em ambiente rural e urbano. As funções são somas de três distribuições lognormais, uma para cada modo. As curvas foram construídas com parâmetros adaptados de [Jaenicke, 1993] através de [Seinfeld e Pandis, 1998].

2.3 – Medição da concentração mássica dos aerossóis

A obtenção directa da concentração mássica dos aerossóis baseia-se em técnicas de medição da massa ou inércia. Também existem metodologias indirectas para obtenção da concentração mássica, como por exemplo a utilização da dispersão de radiação que pode ser relacionada com a massa das partículas (sob certas hipóteses) e que será abordada na secção seguinte. Um problema fundamental na medição da

concentração mássica dos aerossóis atmosféricos deve-se ao facto de estes serem normalmente uma mistura complexa de material não volátil e semivolátil. A massa desempenha um papel mais operacional e menos uma propriedade fundamental dos aerossóis; a concentração mássica obtida depende da técnica utilizada na sua medição ou seja, diferentes técnicas poderão originar diferentes resultados. Cientificamente não existe um padrão absoluto a partir do qual outras medições possam ser comparadas.

Grande parte das bases de dados relativas à concentração mássica dos aerossóis são provenientes de medições efectuadas através das metodologias e instrumentação tradicionais, estabelecidas como métodos de referência através de legislação – um determinado volume de ar, por unidade de tempo, atravessa um filtro no qual os aerossóis ficam depositados. O período de amostragem é geralmente de 24 horas. O quociente entre a massa dos aerossóis depositados e o volume total de ar para o período de amostragem resulta na concentração mássica. Torna-se necessário efectuar a substituição do filtro cada 24 horas o que requer a presença diária de pessoal especializado. Os filtros são pesados antes e depois da amostragem, sendo que a massa dos aerossóis é então obtida por diferença entre as duas pesagens. Para medir a massa de aerossóis nos filtros são necessárias balanças analíticas de grande precisão. É necessário que os filtros estejam acondicionados em ambiente controlado (temperatura e humidade relativa) durante um período, tipicamente 48 horas, antes da pesagem do filtro limpo e após a sua utilização. Este procedimento pretende evitar a absorção de água pelo filtro devido à variação da humidade relativa. É evidente que o método gravimétrico se trata de um processo pouco prático e moroso. Assim, a informação não está disponível senão após vários dias (ou semanas). Para uma situação de elevada poluição, e consequente deterioração da qualidade do ar com possíveis consequências para a saúde pública, não é possível alertar as autoridades e as populações de forma a minimizar os riscos. Por outro lado, a resolução temporal de 24 horas não permite caracterizar a variação diária da carga de aerossóis, de forma a aferir máximos ou mínimos de concentração, episódios pontuais ou de curta duração ou correlacionar os níveis de concentração com as fontes de produção ou com a dinâmica de transporte das partículas (o amostrador de aerossóis de grande volume, Thermo Andersen PM₁₀, utilizado neste trabalho, é um instrumento considerado método de referência e é operado utilizando as metodologias acima mencionadas; uma descrição deste instrumento será feita posteriormente). Para colmatar estas desvantagens têm vindo a ser desenvolvidos métodos e instrumentos automáticos, sem as exigências de manutenção diária dos métodos tradicionais, e que produzem

informação em tempo real, com elevada resolução temporal. Como exemplos temos a microbalança piezoelétrica, o monitor beta e o monitor de microbalança oscilante (TEOM), sendo este último o cerne deste trabalho. As duas primeiras técnicas são descritas em seguida de forma muito sucinta, com base em [Baron e Willeke, 2001]. O TEOM será posteriormente descrito em detalhe (Secção 3.2).

Na microbalança piezoelétrica as partículas são depositadas (por impacto inercial ou precipitação electrostática) na superfície de um disco de cristal de quartzo com propriedades piezoelétricas. A frequência de ressonância do cristal decresce à medida que a massa dos aerossóis acumulados aumenta. Esta frequência é medida e comparada com a frequência de um cristal de referência, sendo produzido um sinal proporcional à massa.

O monitor beta baseia-se na transmissão de partículas beta³ através de um filtro no qual os aerossóis vão sendo depositados. As partículas beta são emitidas de uma fonte radioactiva (⁶⁴Ni, ¹⁴C ou ³⁶Cl, por exemplo) e a sua intensidade é medida por um contador de partículas beta após atravessarem o filtro. A intensidade medida diminui à medida que a espessura do filtro aumenta devido à acumulação dos aerossóis, em acordo com a Lei de Beer.

2.4 – Coeficiente de dispersão dos aerossóis e a sua relação com a concentração mássica

Consideremos uma população de aerossóis com uma concentração de N (m^{-3}) partículas por unidade de volume de ar. Se as partículas tiverem todas a mesma composição química e dimensão, isto é, constituírem uma população monodispersa, o coeficiente de dispersão espectral é dado por (considerando partículas esféricas)

$$\sigma_s(\lambda) = \pi^2 Q_s(\lambda, r, m') N \quad (2.1)$$

onde $\sigma_s(\lambda)$ é o coeficiente de dispersão espectral (m^{-1}), r é o raio das partículas (μm), $Q_s(\lambda, r, m')$ é a eficiência de dispersão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (nm) e m' é o índice de refração complexo, determinado pela composição

³ Electrões emitidos em processos nucleares de decaimento.

química. Para a mesma população de aerossóis, a concentração mássica é calculada como:

$$C_m = \frac{4}{3} \pi \rho r^3 N \quad (2.2)$$

onde C_m é a concentração mássica ($\mu g m^{-3}$) e ρ é a massa volúmica ($kg m^{-3}$). A eficiência mássica de dispersão, $E_s(\lambda, r, m')$ ($m^2 g^{-1}$), é definida como o quociente entre o coeficiente de dispersão espectral e a concentração mássica dos aerossóis

$$\frac{\sigma_s(\lambda)}{C_m} = \frac{\pi^2 Q_s(\lambda, r, m') N}{\frac{4}{3} \pi \rho r^3 N} = \frac{3 Q_s(\lambda, r, m')}{4 \rho r} = E_s(\lambda, r, m') \quad (2.3)$$

e nas condições acima referidas (mesma composição química e dimensão) este quociente será constante. $E_s(\lambda, r, m')$ representa o incremento da dispersão de radiação por unidade de incremento de massa de um determinado aerossol. O conhecimento da concentração mássica permite calcular o coeficiente de dispersão, se E_s for conhecido.

Na atmosfera real os aerossóis têm diversas composições químicas e não constituem uma população monodispersa; em vez disso, num dado local e em qualquer instante convivem partículas das mais variadas espécies e dimensões; mais, uma partícula individual pode ser composta de diversos elementos químicos combinados de diversas formas. Com base na Teoria de Mie, se a função de distribuição de dimensões (espectro de dimensões), $n_N(r) \equiv \frac{dN}{d \ln r}$, e o índice de refração, m' , forem conhecidos,

o coeficiente de dispersão espectral é dado por

$$\sigma_s(\lambda) = \int \pi^2 Q_s(\lambda, r, m') n_N(r) d \ln r \quad (2.4)$$

e o integral é calculado para todas as dimensões da população de aerossóis sob análise. O coeficiente de dispersão $\sigma_s(\lambda)$ pode medir-se directamente, como se verá, com um instrumento chamado Nefelómetro. A concentração mássica é agora dada por

$$C_m = \int \frac{4}{3} \pi \rho(r) r^3 n_N(r) d \ln r \quad (2.5)$$

O quociente entre as duas quantidades anteriores é

$$\frac{\sigma_s(\lambda)}{C_m} = \frac{\int \pi^2 Q_s(\lambda, r, m') n_N(r) d \ln r}{\int \frac{4}{3} \pi \rho(r) r^3 n_N(r) d \ln r} \quad (2.6)$$

A razão $\frac{\sigma_s(\lambda)}{C_m}$ depende da dimensão das partículas e da sua composição química e estas propriedades são variáveis no tempo para um dado local; assim, não é de esperar que a razão se mantenha invariante.

O coeficiente de dispersão pode ser escrito a partir da distribuição mássica de dimensões

$$\sigma_s(\lambda) = \int E_s(\lambda, r, m') n_m(r) d \ln r \quad (2.7)$$

onde $n_m(r) = \frac{4}{3} \pi \rho r^3 n_N(r)$ assumindo uma massa volúmica constante para todo o espectro de dimensões. A eficiência mássica de dispersão é um dos parâmetros importantes para estimar forçamentos radiativos⁴ [IPCC, 2001]. A figura 2.3 mostra a eficiência mássica de dispersão para esferas homogêneas de Silica, H₂O, Carbono, NH₄NO₃ e (NH₄)₂SO₄ para o comprimento de onda $\lambda = 550 \text{ nm}$. As partículas com diâmetros aproximadamente entre 0.1 e $1 \mu\text{m}$ dispersam a radiação com mais eficiência que as partículas com diâmetros superiores.

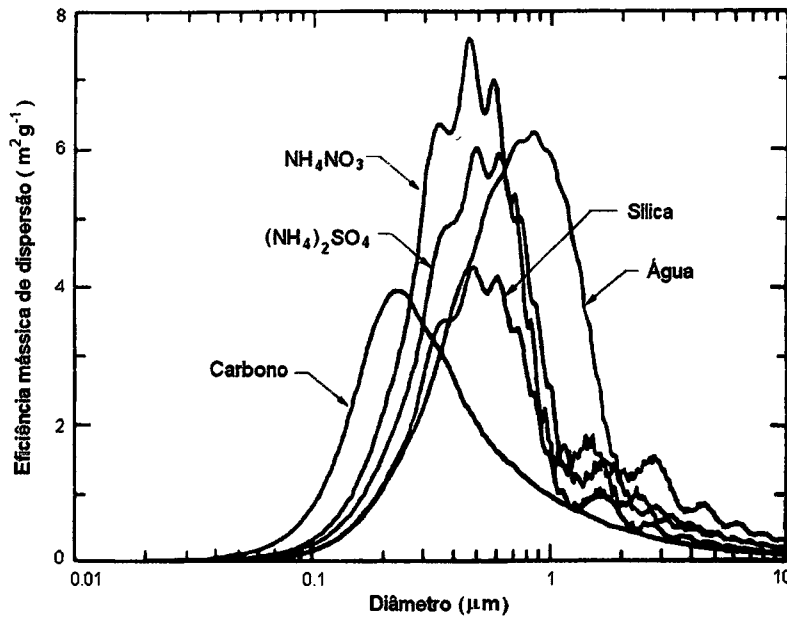


Figura 2.3 – Eficiência mássica de dispersão para esferas homogêneas de Silica, H₂O, Carbono, NH₄NO₃ e (NH₄)₂SO₄ a um comprimento de onda $\lambda = 550 \text{ nm}$. Adaptado de [Seinfeld e Pandis, 1998].

⁴ Os outros parâmetros são o albedo de difusão simples e o parâmetro de assimetria, para além da dependência da dispersão de radiação com a humidade relativa.

3 – Instrumentação

3.1 – Amostrador PM₁₀ de grande volume (HiVol)

O amostrador PM₁₀ de grande volume, HiVol (Thermo Andersen PM₁₀) (pertencente ao Instituto do Ambiente) permite medir a massa dos aerossóis de diâmetro aerodinâmico inferior a $10\ \mu\text{m}$ depositados num filtro. O ar é aspirado por meio de uma bomba de vácuo à taxa de $1.88 \times 10^{-2}\ \text{m}^3\text{s}^{-1}$ ($1.13\ \text{m}^3\text{min}^{-1}$). Ao dividir a massa dos aerossóis pelo volume total de ar captado no instrumento obtém-se directamente a sua concentração mássica. A figura 3.1 mostra o instrumento instalado no CGE, em funcionamento e durante a sua manutenção.

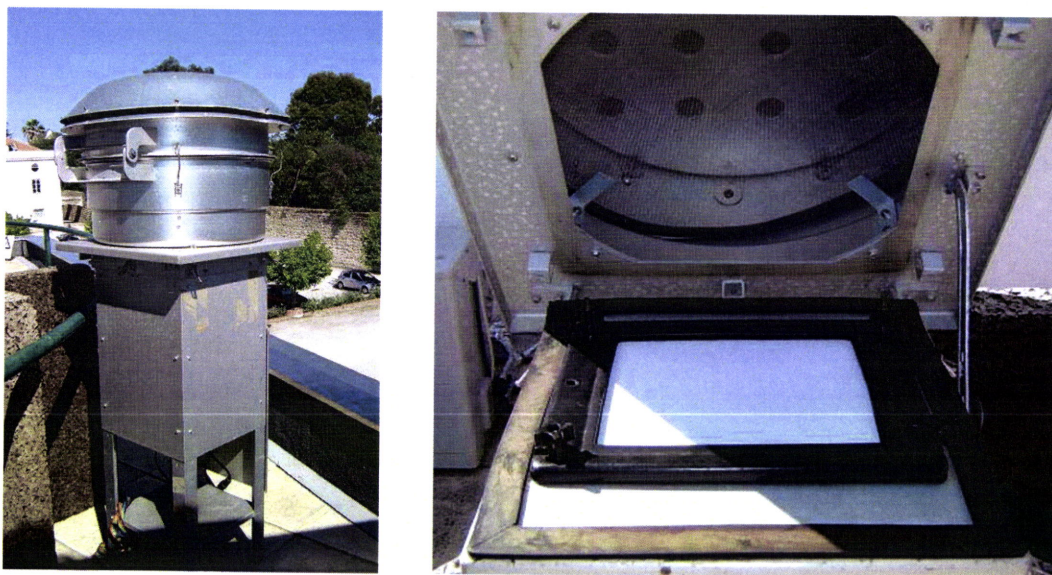


Figura 3.1 – Amostrador de aerossóis, Thermo Andersen PM₁₀, a operar no CGE (à esquerda). Interior do instrumento durante a mudança do filtro (à direita) para efectuar nova amostragem.

Podem adicionar-se impactadores em cascata para obter o fraccionamento das partículas em diferentes classes de diâmetros (até seis fracções), o que permite obter a contribuição de cada classe para a massa total colectada. Este trabalho não faz, no

entanto, uso desta valência porque é a massa total que é relevante, centrado que está o trabalho no TEOM. Foram utilizados filtros de microfibras de vidro EMP2000 (Whatman International Ltd, England) de dimensões 20.3×25.4 cm. Em situações de episódios de aerossóis foram utilizados filtros de fibra de quartzo (Schleicher & Schuell) de dimensões semelhantes aos anteriores. Ao contrário dos primeiros, estes filtros permitem efectuar análises químicas ao seu conteúdo⁵. Os filtros foram pesados com uma balança analítica Mettler Toledo AG245 com $10 \mu\text{g}$ de resolução, cedida pelo Grupo de Química das Superfícies da Universidade de Évora.

3.2 – TEOM – monitor de microbalança oscilante

3.2.1 – Introdução

O TEOM (Thermo Electron Corporation, East Greensbury, NY, USA) é um monitor de aerossóis e mede a sua concentração mássica, C_m^{TEOM} ($\mu\text{g m}^{-3}$), à superfície, em tempo real. O instrumento mede a massa dos aerossóis de diâmetro aerodinâmico inferior a $10 \mu\text{m}$, PM_{10} , devido à cabeça de amostragem instalada. Como foi anteriormente referido, a sua resolução temporal (10 minutos) é uma enorme vantagem quando comparada com o tempo de integração de 24 horas típico dos métodos gravimétricos. O ar ambiente é continuamente extraído, transportado ao interior do instrumento, atravessa um filtro e é novamente exausto para o exterior; esta circulação é mantida por meio de uma bomba de vácuo; os aerossóis ficam acumulados no filtro. O instrumento mede a massa total acumulada, calcula a taxa de incremento de massa e finalmente a concentração mássica. C_m^{TEOM} é calculada como o quociente entre a massa depositada e o volume total de ar que passou no filtro para um intervalo de tempo.

⁵ As análises químicas aos filtros do HiVol constituem tema para trabalho futuro.

3.2.2 – Configuração do TEOM

O TEOM é constituído por quatro componentes fundamentais: a unidade de detecção (figura 3.2), a unidade de controle (figura 3.3), a cabeça de amostragem e uma bomba de vácuo. Existe ainda o sistema de transporte, um tubo, entre a cabeça de amostragem e a unidade de detecção. A unidade de detecção contém o transdutor de massa que permite obter a massa dos aerossóis e um circuito amplificador do sinal transmitido pelo transdutor de massa. A unidade de controle contém a maioria dos elementos electrónicos do instrumento, os controladores de caudal, o contador de frequência, o sensor de pressão e é nesta unidade que é possível ao utilizador visualizar os diversos parâmetros do instrumento em operação (concentração mássica, temperatura, pressão, frequência de oscilação, massa colectada e muitos outros) e se encontra o microprocessador que gere todo o instrumento. A cabeça de amostragem é de tipo PM₁₀, capta a amostra e impede que partículas de diâmetro aerodinâmico superior a 10 μm permaneçam na amostra e continuem através da secção de transporte. Encontra-se disponível um sensor de temperatura colocado no exterior, perto da cabeça de amostragem, para medir a temperatura ambiente.

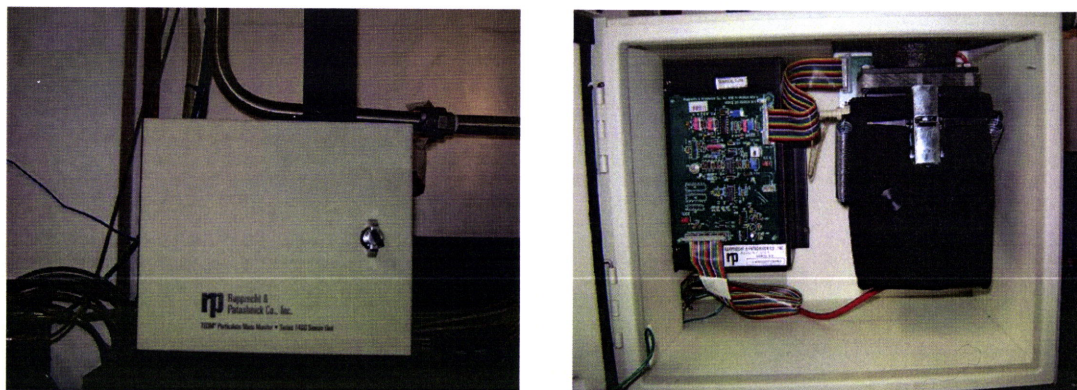


Figura 3.2 – Unidade de detecção do TEOM (à esquerda). Interior da unidade de detecção (à direita). O transdutor de massa encontra-se no interior do invólucro preto em ambiente controlado.

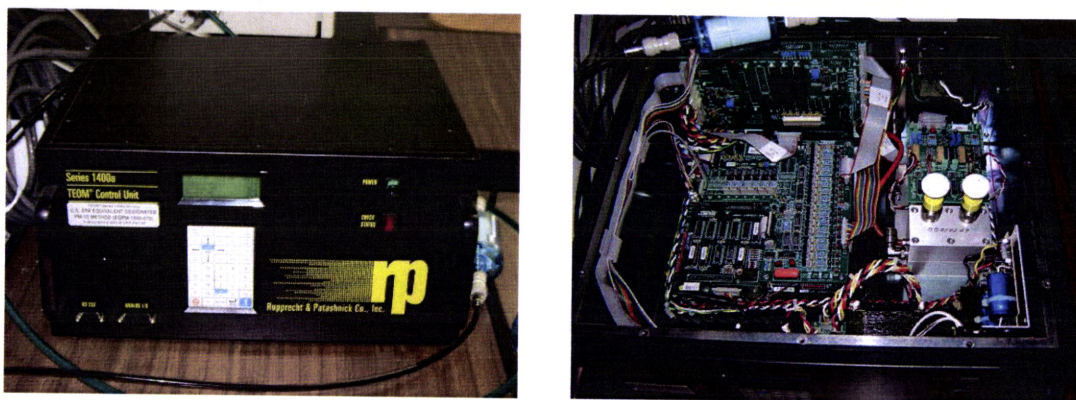


Figura 3.3 – Unidade de controle do TEOM (à esquerda) onde se observam o teclado e o ecrã. Interior da unidade de controlo (à direita). Os controladores de caudal são visíveis no interior da unidade, do lado direito, por baixo das duas válvulas (peças amarelas e brancas).

O ar amostrado e o transdutor de massa são aquecidos e encontram-se a uma temperatura constante de 50°C . Este procedimento, pretende eliminar os efeitos da variação das condições no exterior e tem dois objectivos centrais; a frequência natural de oscilação do tubo de vidro é uma função das propriedades físicas do material que por sua vez dependem da temperatura (podendo provocar expansão ou contracção térmicas). Por outro lado, ao manter a temperatura em 50°C a humidade relativa mantém-se muito baixa e a água que pudesse estar presente nas partículas é eliminada; este procedimento garante que a massa no filtro não varia com a humidade relativa. No entanto, a temperatura utilizada faz com que diversos materiais voláteis que fazem parte da composição química dos aerossóis sejam eliminados, nomeadamente nitratos e alguns compostos orgânicos [Brink, 2004; Charron et al., 2004;].

A figura 3.4 mostra uma simulação efectuada para a humidade relativa no interior do instrumento considerando temperaturas exteriores à superfície (do ambiente) de 0 , 10 e 20°C e humidade relativa máxima possível, de 100% . Em qualquer das situações observa-se que quando a temperatura é levada a 50°C , a humidade relativa interior é sempre bastante baixa ($\leq 20\%$). Isto demonstra que a água que eventualmente esteja associada às partículas é eliminada, e dentro do transdutor de massa não é permitido aos aerossóis aumentar a sua massa por adsorção de água.

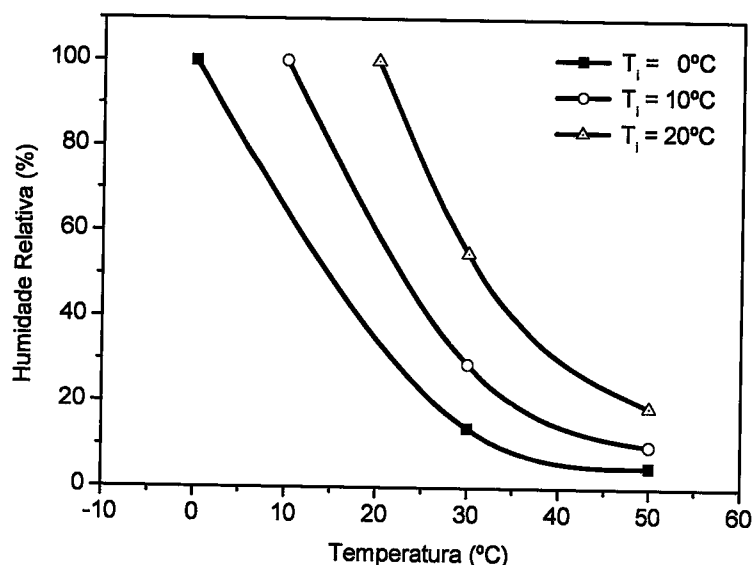


Figura 3.4 – Humidade relativa da amostra, no transdutor de massa, após ser aquecida até 50°C , considerando temperaturas exteriores, T_i , de 0°C , 10°C e 20°C e uma humidade relativa exterior de 100%.

3.2.3 – Princípio de funcionamento

A principal particularidade do TEOM reside na forma como a massa colectada no filtro é medida. O elemento transdutor é um tubo oco, estreito e delgado de material vítreo (ver figura 3.5); o tubo encontra-se fixo numa extremidade; a outra extremidade contém o filtro. Com o instrumento em funcionamento e o ar a fluir através do sistema tubo+filtro, este vibra à sua frequência natural. A frequência de ressonância depende do material, das dimensões e massa do tubo e apenas se modifica com a acumulação de massa no filtro, assumindo que as características do tubo (massa e dimensões) se mantêm constantes. À medida que a massa de aerossóis depositada no filtro aumenta, a frequência de ressonância diminui. A frequência é obtida por um sistema opto-electrónico e convertida em massa. A amplitude das oscilações é mantida constante através de um sistema electrónico de retorno (feedback system) que fornece ao oscilador a energia necessária para eliminar o amortecimento.

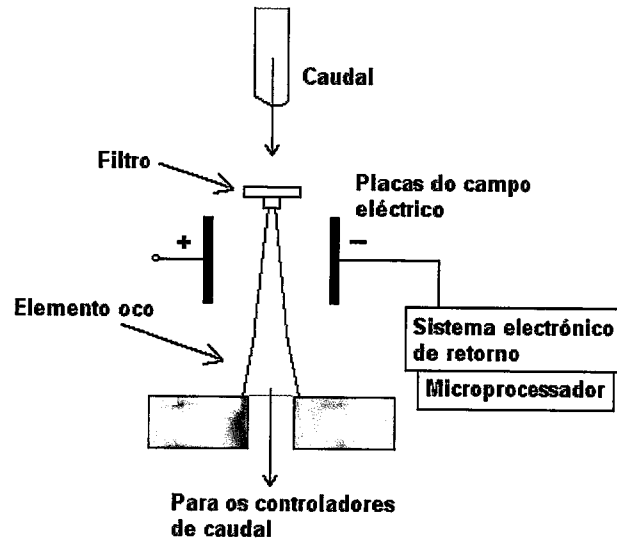


Figura 3.5 – O transdutor de massa consiste no tubo oco ao qual é adicionado o filtro. Este sistema oscila transversalmente com uma frequência que depende da massa colectada no filtro. As setas indicam a direcção do caudal.

O sistema constituído pelo tubo e pelo filtro na sua extremidade livre comporta-se como um oscilador harmónico simples. Para um oscilador harmónico simples a massa do sistema, m , a frequência, f , e a constante da mola, K , (que é uma medida da força restauradora) são quantidades que estão relacionadas pela expressão

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (3.1)$$

onde m é a massa do sistema (kg), f é a frequência natural de oscilação (s^{-1}) e K é a constante da mola ($kg s^{-2}$). A eq 3.1 pode ser escrita como

$$f^2 = \frac{K_0}{m} \quad (3.2)$$

$$\text{com } K_0 = \frac{K}{4\pi^2}.$$

A massa, m , do sistema compreende a massa do filtro, m_F , a massa do tubo, m_0 , e a massa de aerossóis depositados no filtro, Δm , ou seja

$$m = m_F + m_0 + \Delta m. \quad (3.3)$$

[Patashnick e Rupprecht, 1991] investigaram a validade do comportamento do TEOM como um oscilador harmónico simples. Utilizaram diversas massas de teste, de valores

previamente conhecidos, fixas à extremidade livre da microbalança. Com esta configuração a frequência de oscilação depende apenas das massas do tubo, m_0 , e das massas de teste, Δm

$$f^2 = \frac{K_0}{m_0 + \Delta m} \quad (3.4)$$

Foi estudada a variação da frequência de oscilação com as massas de teste colocadas. Para o comportamento de oscilador harmónico ser válido é necessário que se verifique uma relação linear entre $\frac{1}{f^2}$ e $m = m_0 + \Delta m$. A figura 3.6 mostra que a aproximação do sistema a um oscilador harmónico simples é válida.

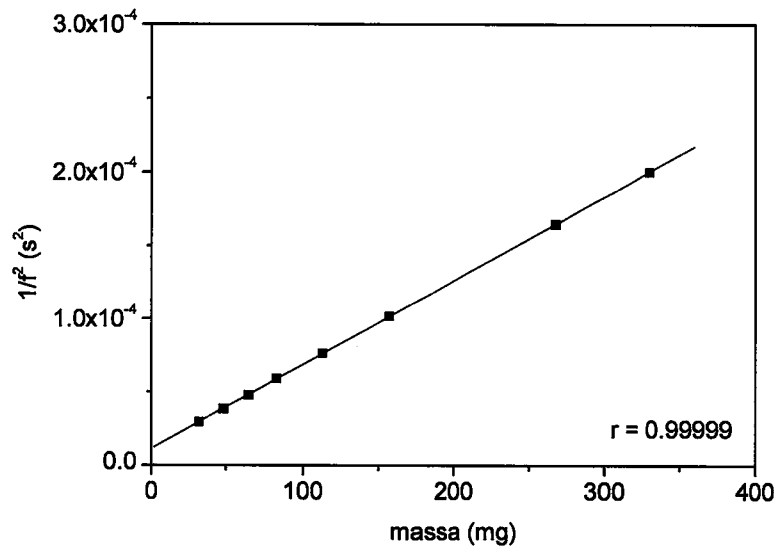


Figura 3.6 – Frequência medida em função da massa aplicada ao transdutor, de acordo com [Patashnick e Rupprecht, 1991]. É também mostrado o coeficiente de correlação.

A calibração de um instrumento como o TEOM consiste na obtenção da constante K_0 . Consideremos uma massa de calibração previamente determinada, m_{cal} . Se o sistema constituído pelo tubo e pelo filtro estiver a oscilar então a frequência é

$$f_i^2 = \frac{K_0}{m_0 + m_F} \quad (3.5)$$

Quando a massa de calibração é adicionada, agora o sistema oscilará com a frequência

$$f_f^2 = \frac{K_0}{m_0 + m_F + m_{cal}} \quad (3.6)$$

A combinação das equações 3.5 e 3.6 permite assim obter K_0 :

$$K_0 = m_{cal} \left(\frac{1}{f_f^2} - \frac{1}{f_i^2} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

Quando o TEOM está em operação pretende saber-se a massa dos aerossóis depositados no filtro num determinado intervalo de tempo. A partir da equação 3.7 fica claro que a massa de aerossóis é obtida desde que o instrumento esteja calibrado e sejam medidas as frequências final, f_f , e inicial, f_i ; por outras palavras, Δm é obtido como função de f_i , f_f e K_0 ($\Delta m = \Delta m(f_i, f_f, K_0)$). Se num dado instante inicial a frequência é dada por 3.5 e num instante posterior por 3.6 onde m_{cal} é agora Δm , então à semelhança do que foi feito anteriormente, eliminando m_0 e m_F obtém-se

$$\Delta m = K_0 \left(\frac{1}{f_f^2} - \frac{1}{f_i^2} \right) \quad (3.7')$$

A equação 3.7' é simples mas fundamental, pois é através dela que se obtém a massa dos aerossóis depositados no filtro durante um determinado intervalo de tempo. Esta massa é independente das massas do filtro e do tubo transdutor. Tal facto é, em princípio, vantajoso já que as incertezas associadas às medições destas massas são eliminadas (tal não acontece com os instrumentos gravimétricos onde os filtros utilizados foram previamente pesados).

A concentração mássica dos aerossóis representa a sua massa por unidade de volume de ar. Sabendo o volume de ar que atravessa o filtro no intervalo de tempo, Δt , a concentração mássica dos aerossóis pode ser calculada

$$C_m = \frac{\Delta m}{V_{ar}} = \frac{\Delta m}{Q \Delta t} \quad (3.8)$$

onde Q é o caudal ($m^3 s^{-1}$) e V_{ar} é o volume de ar.

3.2.4 – Operação do TEOM

A figura 3.7 mostra um diagrama esquemático do TEOM. O ar ambiente é captado através da cabeça de amostragem (1) com um caudal de $2.78 \times 10^{-4} m^3 s^{-1}$ ($16.7 lmin^{-1}$). À saída da cabeça de amostragem, o caudal é dividido (2) numa amostra de $5 \times 10^{-5} m^3 s^{-1}$ ($3 lmin^{-1}$) que constitui caudal principal, e $13.7 lmin^{-1}$ para o caudal

secundário (3). O caudal principal é transportado para a unidade de detecção onde se encontra o elemento transdutor (5). A amostra atravessa o filtro (4) e continua para a unidade de controle. Ambos os caudais são administrados por controladores de caudal mássico (7 e 8), na unidade de controle (ver também figura 3.3), e são extraídos novamente para o exterior. O caudal é continuamente mantido por uma bomba de vácuo (6). O controle do instrumento e a aquisição de dados podem ser efectuados por um computador (9) acoplado.

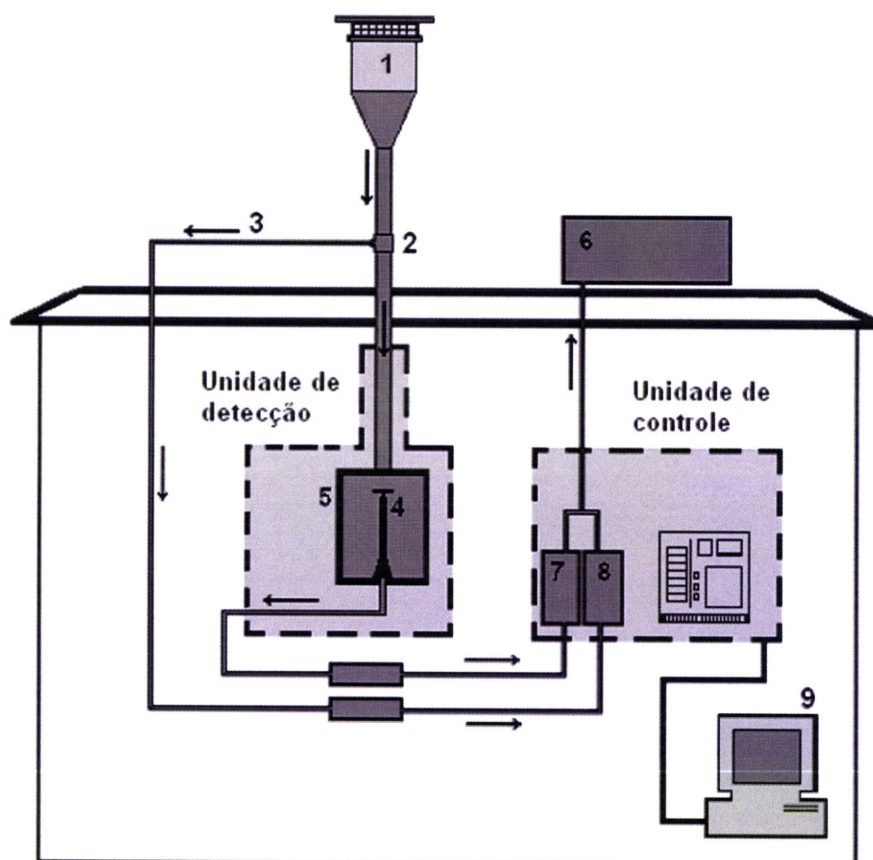


Figura 3.7- Diagrama esquemático com os elementos que constituem o TEOM.

Quando o instrumento entra em funcionamento, inicia-se o período de estabilização, pois as temperaturas e os caudais não têm ainda os valores pré-definidos; as temperaturas têm de ser 50°C e terão de estar dentro de um intervalo inferior a $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ (no caso do transdutor de massa, a sua temperatura deverá estar entre $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$). Para os caudais as diferenças deverão ser inferiores a $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (0.1 l min^{-1}) para o caudal

principal e $6.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (0.4 l min^{-1}) para o caudal secundário. Os caudais tendem a estabilizar rapidamente nos valores devidos. Após as temperaturas terem também atingido os valores requeridos o sistema aguarda durante 30 minutos com todos os parâmetros estáveis e só depois é iniciado o seu funcionamento propriamente dito. Este período de 30 minutos pretende garantir que, mesmo os primeiros dados, sejam recolhidos em condições constantes de funcionamento. A frequência de oscilação é medida com intervalos de 2 s. No final do período de estabilização, o sistema calcula a massa inicial, m_0 , do elemento transdutor:

$$m_0 = \frac{K_0}{f^2} \quad (3.9)$$

onde a frequência é o valor médio de 10 medições consecutivas (efectuadas em 20 s) e a constante de calibração é conhecida. A massa inclui a massa do elemento transdutor e do filtro (e a massa de algumas partículas entretanto colectadas). A partir daqui, e em cada 2 s, o sistema pode calcular a massa como o diferencial entre a massa medida num instante e a massa medida inicialmente.

$$\Delta m = m_t - m_0 \quad (3.10)$$

onde m_t é a massa no instante t . É aplicado um alisamento exponencial a estes valores de massa, resultando em novos valores alisados de massa cada 2 s. O alisamento exponencial utilizado é

$$m_{t,s} = \alpha m_t + (1 - \alpha) m_{t-1} \quad (3.11)$$

onde $m_{t,s}$ é a massa total do sistema alisada no instante t , m_t é a massa total do sistema no instante t , m_{t-1} é a massa total do sistema no instante anterior e α é a constante de alisamento. Simultaneamente, são calculados os incrementos alisados de massa (massa das partículas que vai sendo colectada) através das massas

$$\Delta m_{t,s} = m_{t,s} - m_{t-1,s}$$

onde $\Delta m_{t,s}$ é o incremento alisado de massa entre os instantes t e $t-1$. O valor da constante de alisamento é dado por

$$\alpha = \frac{2T_{am}}{\Gamma} \quad (3.12)$$

onde T_{am} é o período de amostragem de 2 s (a frequência é medida cada 2 s) e $\Gamma=300 \text{ s}$ representa o tempo necessário para que 86% de uma variação (step change) na massa total se verifique, ou seja, duas constantes de tempo. O fabricante (<http://www.thermo.com>) indica como limite de detecção o valor de $0.01 \text{ } \mu\text{g}$ para

incrementos de massa, uma resolução de $0.1 \mu\text{gm}^{-3}$ e uma precisão de $\pm 5.0 \mu\text{gm}^{-3}$ para amostragens de 10 minutos, $\pm 1.5 \mu\text{gm}^{-3}$ para valores horários e $\pm 0.5 \mu\text{gm}^{-3}$ para 24 horas.

3.2.5 – Amostragem e transporte



Figura 3.8 – Cabeça de amostragem PM₁₀ do TEOM.

A cabeça de amostragem da figura 3.8 (Rupprecht and Patashnick TEOM PM₁₀ Sampler Inlet) é de tipo PM₁₀, estabelecendo por isso um corte à passagem de aerossóis cujo diâmetro aerodinâmico seja superior a $10 \mu\text{m}$. Esse corte é feito através de separação inercial; o ar entra na cabeça de amostragem, é acelerado e forçado a percorrer trajetórias curvilíneas. Ao contrário das partículas de menores dimensões que seguem as linhas de corrente, as partículas maiores, devido à sua inércia, tendem a seguir trajetórias rectilíneas sendo por isso removidas da amostra por impacto em superfícies no interior da cabeça de amostragem. [VanOsdell, 1991] testou a eficiência deste modelo num túnel de vento, com velocidades de 2 kmh^{-1} (0.6 ms^{-1}) e 24 kmh^{-1} (6.7 ms^{-1}). Os diâmetros de corte, próximos de $10 \mu\text{m}$, obtidos com ambas as velocidades sugerem que a cabeça PM₁₀ do TEOM permite uma boa captação de aerossóis independente da velocidade do vento. A tabela 3.1 mostra os resultados deste ensaio. As razões obtidas m/m_{ideal} resultam de uma diferença entre as massas colectada e ideal

inferior a 3 %. O valor d_{50} representa o diâmetro para o qual a eficiência de captação é 50 % e é o principal parâmetro utilizado na caracterização de uma cabeça de amostragem. Para uma situação ideal, a eficiência de captação seria dada pela curva mais espessa, como mostra a figura 3.9, em que a eficiência seria de 100 % para todas as partículas de diâmetro inferior a $10 \mu\text{m}$ e 0 % para todas as partículas de diâmetro superior a $10 \mu\text{m}$. Na realidade, as curvas de eficiência são semelhantes à curva estreita da figura onde se mostra que a eficiência correspondente a 50 % corresponde a $10 \mu\text{m}$.

Tabela 3.1 – Resultados obtidos por [VanOsdell, 1991] num ensaio à cabeça de amostragem PM_{10} do TEOM.

d_{50} a 2 kmh^{-1} (μm)	9.82
Razão m/m_{ideal} a 2 kmh^{-1}	1.028
d_{50} a 24 kmh^{-1}	9.58
Razão m/m_{ideal} a 24 kmh^{-1} (μm)	1.027

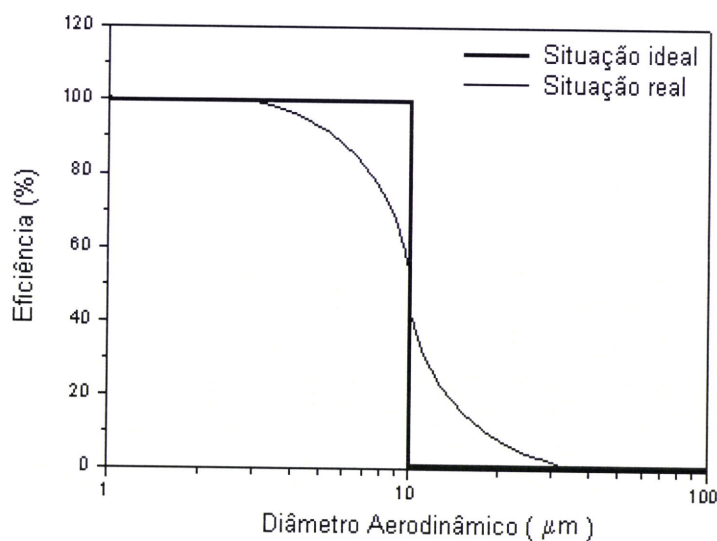


Figura 3.9 – Curvas de eficiência ideal e real para uma cabeça de amostragem PM_{10} .

Os filtros utilizados com o TEOM (Pallflex TX40) são mostrados nas figuras 3.10 e 3.11. São de *Teflon*, papel de fibra de vidro, e são hidrofóbicos, isto é, não absorvem água. São de forma circular, com 1.3 cm de diâmetro e estão inseridos num suporte de alumínio (1.6 cm de diâmetro). A área efectiva onde as partículas se depositam é de 5.3 cm^2 . Estes filtros (bem como a generalidade dos filtros disponíveis actualmente) possuem alta eficiência de colecção, de aproximadamente 100% [Lee e Mukund, 2001].

Foi instalado um tubo em aço inoxidável para transportar o ar amostrado entre a cabeça de amostragem, no exterior, e a unidade de detecção no interior do laboratório do CGE. Tem aproximadamente 10 m de comprimento total e diâmetros interno e externo de 1.63 cm e 2.13 cm respectivamente. Na próxima secção, as perdas de massa no tubo serão estimadas.

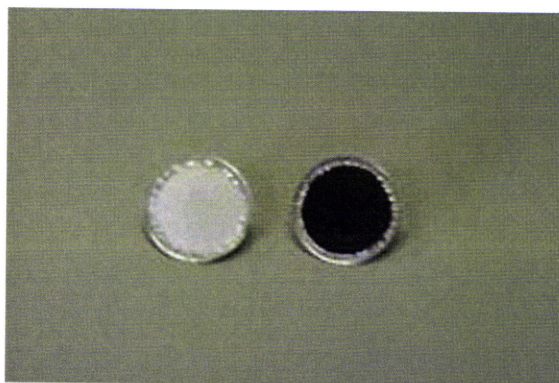


Figura 3.10 – Filtros Pallflex TX40 utilizados no TEOM. À esquerda está um filtro novo (limpo) e à direita observa-se um filtro depois de usado.

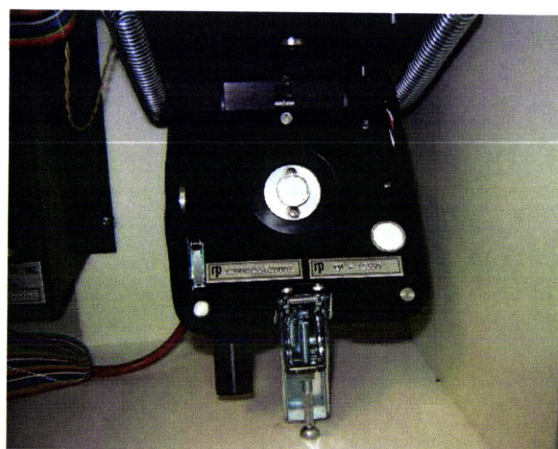


Figura 3.11 – Invólucro do transdutor de massa aberto após ter sido efectuada a substituição de um filtro. No centro do transdutor encontra-se o filtro fixo no elemento oco (que não é visível na figura e aponta para o interior da figura). No canto inferior direito do invólucro do transdutor é visível um filtro limpo à espera de vir a ser utilizado.

3.3 – Estimativa da perda de partículas na tubagem de acesso ao TEOM

Devido à existência de um tubo de 10 m, com várias curvaturas e secções inclinadas, entre a cabeça de amostragem e a unidade de detecção do TEOM é aconselhável que se faça uma estimativa para avaliar as perdas de partículas ao longo do tubo. A estimativa recorreu à modelação que se segue e foi baseada em informação sumariada por [Hinds, 1999] e [Brockmann, 2001]. Foram utilizadas diversas equações empíricas para estimar a eficácia com que o tubo permite o transporte de partículas em função das suas dimensões. Na modelação foram depois utilizadas três funções de distribuição de dimensões características de aerossóis de diversas naturezas: rural, desértico e urbano, com parâmetros adaptados de [Seinfeld e Pandis, 1998]; isso permitiu uma visão mais esclarecida acerca da forma como uma determinada população de aerossóis (da literatura, insistimos) pode ser adulterada devido à existência da condução de transporte. Os três tipos de populações de aerossóis escolhidos podem ser considerados representativos do local. Os resultados obtidos na próxima secção para os números de Reynolds do caudal e das partículas justificam que sejam utilizadas expressões para as perdas válidas em regimes laminares.

Existem vários mecanismos que promovem a perda de partículas à medida que estas são transportadas através de um tubo; os mecanismos aqui discutidos são a difusão⁶ de partículas nas paredes do tubo, deposição inercial de partículas em zonas de curvatura e deposição gravitacional de partículas em secções não verticais do tubo. Não serão aqui discutidas as perdas por deposição termoforética⁷ (não são considerados gradientes de temperatura ao longo do transporte) e electrostática (assumimos que os aerossóis não se encontram carregados nem se encontram sob acção de campos eléctricos – o tubo de aço mantém a amostra isolada de campos eléctricos).

As perdas devido a um determinado mecanismo i podem ser estimadas recorrendo à quantidade denominada eficiência de transporte, ϵ_i , (onde o índice i pode representar difusão, deposição inercial ou deposição gravitacional). Esta quantidade depende do diâmetro das partículas e representa a fracção de partículas que são transportadas ao longo de uma determinada secção do tubo, após serem descontadas as

⁶ Movimento líquido de partículas ou gases em direcção a concentrações mais baixas.

⁷ Movimento de partículas sujeitas a um gradiente de temperatura (de regiões a temperaturas mais elevadas para regiões a temperaturas mais baixas).

perdas; pode variar entre 0 e 1 (ou 100%). A eficiência total de transporte, ε_{tot} , obtém-se pela a combinação de todos os mecanismos através da expressão

$$\varepsilon_{tot} = \prod_1^3 \varepsilon_i = \varepsilon_{dif} \varepsilon_{iner} \varepsilon_{grav} \quad (3.16)$$

onde ε_{dif} é a eficiência de transporte devido à difusão de partículas nas paredes do tubo, ε_{iner} é a eficiência de transporte devido à deposição inercial em curvaturas do tubo e ε_{grav} é a eficiência de transporte devido à deposição gravitacional em secções inclinadas do tubo. A figura 3.12 é um diagrama esquemático que mostra as características geométricas do tubo utilizado que incluem cinco secções verticais, quatro secções oblíquas e quatro pares de curvas.

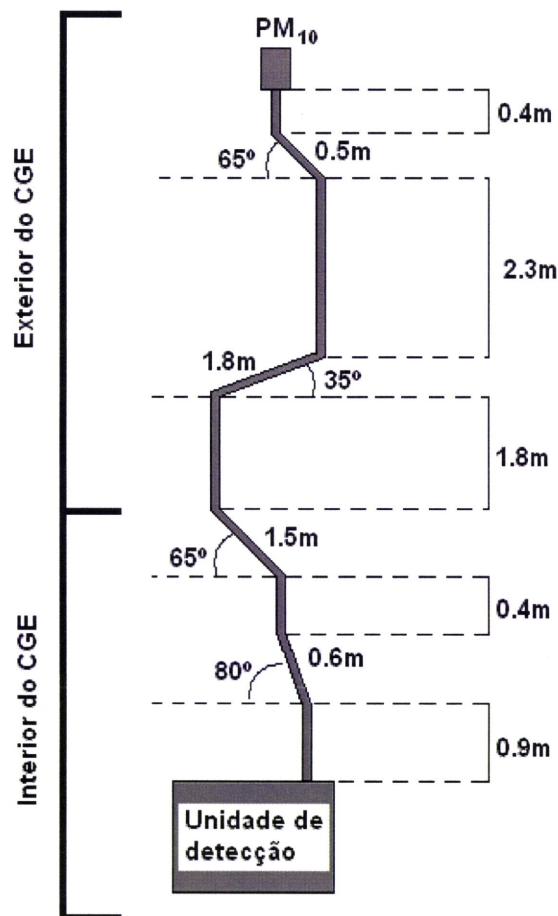


Figura 3.12 – Diagrama da secção de transporte (tubo) entre a cabeça de amostragem e a unidade de detecção do TEOM. Existem várias zonas de curvatura e secções não verticais.

3.3.1 – Os números de Reynolds

Quando se considera o movimento de partículas de aerosol num fluido ou o movimento de fluidos, dois parâmetros importantes a ter em conta são o número de Reynolds do caudal, Re , e o número de Reynolds das partículas, Re_p . O primeiro permite caracterizar o caudal através de tubos ou obstáculos; é proporcional à razão entre as forças de fricção e inerciais que actuam no fluido e permite determinar se o fluxo é laminar ou turbulento. Quanto ao número de Reynolds das partículas, este define o fluxo em torno das partículas e também caracteriza o regime como laminar ou turbulento. Foram feitas estimativas do número de Reynolds para o movimento do fluido através do tubo (Re) e relativo às partículas em movimento no fluido (Re_p). Sendo o diâmetro interno do tubo $d_i = 1.63 \times 10^{-2} \text{ m}$, então a velocidade média do fluido, v , ao longo do tubo é dado por

$$v = \frac{Q}{S} \approx 0.24 \text{ ms}^{-1} \quad (3.13)$$

onde S é a secção do tubo. O número de Reynolds para o caudal é dado por

$$Re = \frac{\rho v d_i}{\eta} \approx 260 \quad (3.14)$$

onde d_i é o diâmetro do tubo e ρ e η são, respectivamente, a massa volúmica (1.20 kgm^{-3}) e a viscosidade cinemática ($1.81 \times 10^{-5} \text{ Nsm}^{-2}$) do ar a 20°C e 101 kPa . O regime é considerado laminar para valores de Re inferiores a 2000 e turbulento para Re superior a 4000 . Com o valor de Re obtido conclui-se que o regime para o movimento do fluido através do tubo é laminar.

Em relação ao número de Reynolds das partículas, este calcula-se da mesma forma, mas agora utilizando o diâmetro das partículas, d , na equação 3.10.

$$Re_p = \frac{\rho v d}{\eta} \quad (3.15)$$

O regime é laminar ou turbulento consoante Re_p seja maior ou menor do que 1 [Hinds, 1999]. A figura 3.13 mostra o número de Reynolds das partículas em função do seu diâmetro (entre 0.01 e $10 \mu\text{m}$). Observa-se que o regime é sempre laminar para qualquer diâmetro inferior a $10 \mu\text{m}$. Assumiu-se que as partículas se movem com o fluido já que, como posteriormente se verá, a velocidade terminal de deposição para os diâmetros utilizados é muito inferior à velocidade do ar de 0.24 ms^{-1} . As estimativas agora obtidas

para os números de Reynolds, do caudal e das partículas mostrar-se-ão importantes na próxima secção.

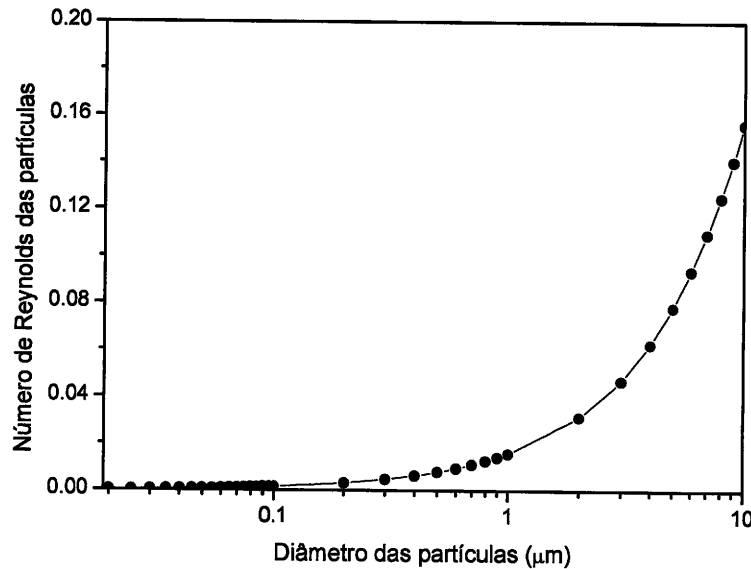


Figura 3.13 – Número de Reynolds das partículas com diâmetros entre 0.01 e 10 μm.

3.3.2 – Outros parâmetros essenciais ao cálculo das perdas

Para além dos números de Reynolds (do caudal e das partículas) existem outros parâmetros importantes, e que são necessários nas equações utilizadas para estimar as perdas de partículas no tubo: a velocidade terminal de deposição, v_{td} , o factor de correcção de escorregamento (slip correction factor), C_c , o coeficiente de difusão, D , e o tempo de relaxação, τ (figura 3.14).

A velocidade terminal de deposição, v_{td} , é a velocidade que uma partícula atinge quando sujeita a deposição gravitacional⁸. Com base na Lei de Stokes, a velocidade terminal de deposição das partículas, v_{td} , é dada por

$$v_{td} = \frac{\rho_p d^2 g C_c}{18\eta} \quad (3.17)$$

⁸ De acordo com a Primeira Lei de Newton, quando a força gravítica está em balanço com as forças de atrito a partícula executa um movimento rectilíneo e uniforme, com velocidade v_{td} .

onde ρ_p é a densidade das partículas, d é o diâmetro das partículas, g é a aceleração da gravidade ($g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$), η é a viscosidade do ar a 20°C ($\eta = 1.81 \times 10^{-5} \text{ Pas}$) e C_c é o factor de correcção de escorregamento, descrito em seguida.

O factor de correcção de escorregamento é dado por

$$C_c = 1 + \frac{1}{Pd} [15.60 + 7.00e^{-0.059Pd}] \quad (3.18)$$

onde P é a pressão atmosférica à superfície (em kPa) e d é o diâmetro das partículas (em μm). A Lei de Stokes assume que a velocidade relativa do gás na superfície das partículas (esféricas) é nula; tal não é válido para as partículas mais pequenas, cujas dimensões sejam próximas do livre percurso médio do gás. Estas partículas depositam-se mais rapidamente do que a Lei de Stokes prevê. Assim, este parâmetro empírico efectua a correcção necessária, que pode ir de um factor superior a 20 para partículas de diâmetros da ordem de $0.01 \mu\text{m}$ até 1 para as partículas do modo grosseiro.

O coeficiente de difusão das partículas, D (m^2s^{-1}), vem dado pela equação de Stokes-Einstein

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d} \quad (3.19)$$

onde $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. D aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da dimensão das partículas. É por isso que o fenómeno da difusão se manifesta apenas com partículas de pequenas dimensões, como se verá.

O tempo de relaxação das partículas, τ , é dado pela expressão

$$\tau = \frac{\rho_p d^2 C_c}{18\eta} \quad (3.20)$$

e é uma medida do tempo necessário para uma partícula ajustar a sua velocidade à do meio em que encontra (medida da sua inércia). O tempo de relaxação é elevado para partículas grandes e de densidade elevada, aquelas que apresentam, como se verá, maior dificuldade em ultrapassar as curvaturas e inclinações em tubos.

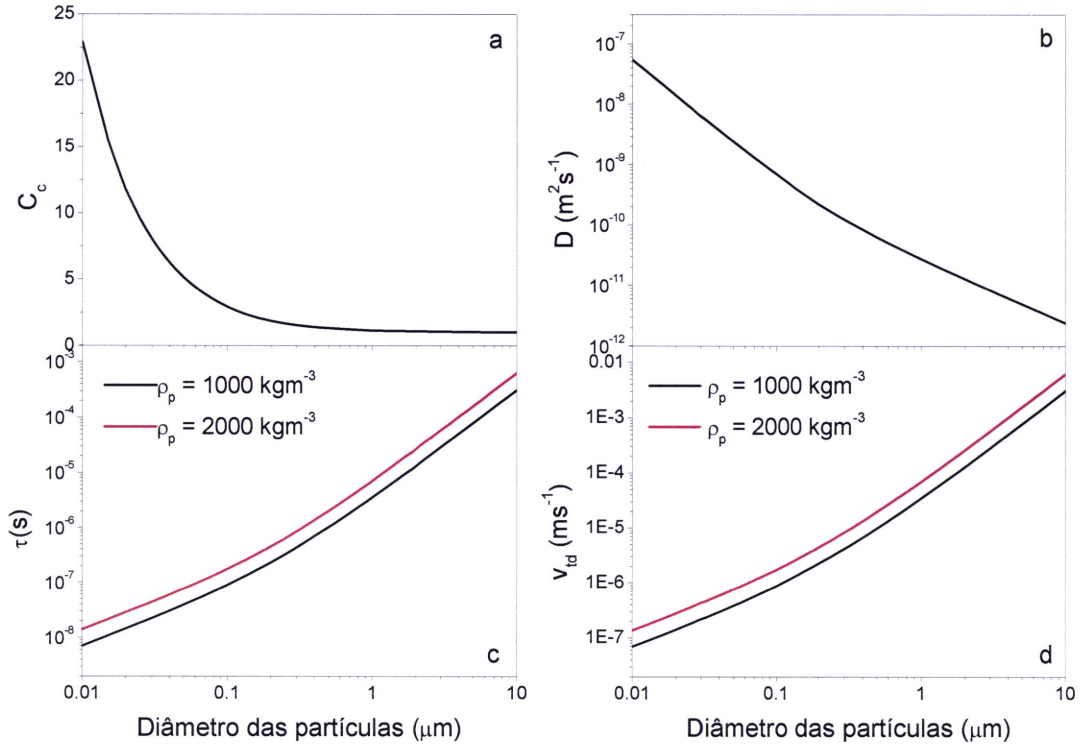


Figura 3.14 – Factor de correcção de escorregamento, à pressão normal (a), coeficiente de difusão das partículas com $T = 293\text{ K}$ (b), tempo de relaxação (c) e velocidade terminal de deposição (d), em função do diâmetro das partículas. Os gráficos c e d mostram o tempo de relaxação e a velocidade terminal de deposição para partículas com massas volúmicas de 1000 e 2000 kgm^{-3} . Este intervalo de valores é representativo para as partículas atmosféricas.

3.3.3 – Perda de partículas devido à difusão nas paredes do tubo

As partículas mais pequenas (com dimensões da ordem de nanómetros) são sujeitas a movimento Browniano e podem depositar-se nas paredes dos tubos através do mecanismo de difusão. O movimento dá-se das concentrações mais altas para as concentrações mais baixas, pois assume-se que a concentração de partículas nas paredes é nula (por isso estas actuam como sumidouro de partículas). A perda de partículas em tubos de secção circular devido à difusão nas paredes foi estimada através da expressão

$$\varepsilon_{dif} = 1 - 5.50\psi^{\frac{2}{3}} + 3.77\psi \quad (3.21)$$

onde ε_{dif} é a eficiência de transporte devido à difusão e ψ é o chamado parâmetro de deposição (adimensional). Este parâmetro é dado por

$$\psi = \frac{DL}{Q} \quad (3.22)$$

onde D é o coeficiente de difusão das partículas, L é o comprimento do tubo e Q é o caudal ($m^3 s^{-1}$). O mecanismo da difusão é importante para as partículas mais pequenas (principalmente diâmetros inferiores a $0.1 \mu m$); como se verá, um elevado número de partículas de menores dimensões é perdido devido à difusão, mas em termos de massa (grandeza relevante para o TEOM) este mecanismo não é relevante, já que para a massa contribuem maioritariamente as partículas maiores, para as quais o coeficiente de difusão é baixo e eficiência de transporte é praticamente igual a 1.

3.3.4 – Perda de partículas devido à deposição inercial em curvaturas do tubo

Quando o caudal muda de direcção devido a curvas nos tubos, as partículas maiores, devido à sua inércia, podem não seguir as linhas de corrente e depositam-se nas paredes. O tubo utilizado contém oito curvas com ângulos com curvaturas de 10 , 25 e 55° . Para um tubo de secção circular, a perda de partículas em curvaturas por deposição inercial devido a uma curvatura do tubo é dada pela eficiência de transporte, ε_{iner} , calculada através de

$$\varepsilon_{iner,k} = 1 - (Stk)\phi_k \quad (3.23)$$

onde Stk é o número de Stokes, ϕ é o ângulo de curvatura em radianos e o índice k identifica a curvatura em questão. O número de Stokes é dado por

$$Stk = \frac{\tau v}{d_i} \quad (3.24)$$

onde d_i é o diâmetro interno do tubo e v é a velocidade do fluido no tubo. A eficiência total de transporte, ε_{iners} , devido à contribuição de todas as curvaturas é

$$\varepsilon_{iner} = \prod_k \varepsilon_{iner,k} \quad (3.25)$$

3.3.5 – Perda de partículas devido à deposição gravitacional em secções oblíquas do tubo

Quando existem secções não verticais nos tubos, as partículas podem depositar-se nas paredes inferiores devido à força gravítica a que estão sujeitas. O tubo utilizado contém quatro secções inclinadas com ângulos em relação à horizontal de 35, 65 e 80°. Para caudais laminares de secção circular, as perdas devido à deposição gravitacional numa determinada secção j , obtém-se através de

$$\varepsilon_{grav,j} = 1 - \frac{2}{\pi} \left(2\kappa_1\kappa_2 - \kappa_1^{\frac{1}{3}}\kappa_2 + \arcsen(\kappa_1^{\frac{1}{3}}) \right) \quad (3.26)$$

$$\text{onde } k_1 = \left(\frac{3Lv_{td}}{4d_i v} \right) \cos \theta \text{ e } k_2 = \left(1 - k_1^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

A eficiência total de transporte devido à contribuição de todas as secções oblíquas é

$$\varepsilon_{grav} = \prod_j \varepsilon_{grav,j} \quad (3.27)$$

3.3.6 – Resultados e discussão

A figura 3.15 mostra as funções de distribuição de dimensões em número, n_N , e em volume, n_V , sem perdas e com perdas devido ao mecanismo de difusão de partículas nas paredes do tubo, para o aerosol de tipo rural. Estas perdas (em número) são significativas para diâmetros inferiores a cerca de $0.03 \mu m$. Como estas partículas quase não contribuem para o volume total, a concentração mássica que está a ser monitorizada não vem afectada por este tipo de perdas ($< 0.1\%$). É necessário referir que as distribuições em volume permitem também concluir em relação à massa, pois assume-se uma massa volúmica constante para todas as dimensões.

A figura 3.16 mostra as funções de distribuição de dimensões em número, n_N , e em volume, n_V , sem perdas e com perdas devido à existência das várias curvas existentes no tubo (para o modelo de aerosol rural). As perdas de volume (e consequentemente as perdas de massa) são inferiores a 1 %, por isso as curvas no tubo também não causam perda significativa de partículas, mesmo dimensões da ordem de

10 μm . Tal deve-se ao facto de os ângulos de curvatura não serem muito elevados e a velocidade média do fluído ser baixa.

A figura 3.17 mostra as funções de distribuição de dimensões em volume, n_v , sem perdas e com perdas devido à deposição gravitacional nas secções inclinadas (para o modelo de aerosol rural). Mostram-se as curvas relativas a cada uma das quatro secções existentes e também para as perdas totais devido à sua combinação. Ao contrário das perdas devido aos outros mecanismos, as perdas por deposição gravitacional mostraram ser elevadas, já que a modelação efectuada para o aerosol rural resulta em cerca 56 % da massa perdida no tubo com a configuração utilizada.

A figura 3.18 mostra as eficiências de transporte devido a cada um dos três mecanismos estudados e a eficiência de transporte total devido a todos os efeitos combinados.

A figura 3.19 mostra o efeito das perdas combinadas dos três mecanismos discutidos sobre três populações de aerossóis do tipo rural, desértico e urbano. As perdas de massa para os aerossóis rural (57 %) e urbano (54 %) indicam que mais de metade da massa será retida durante o transporte até à unidade de detecção. No caso dos aerossóis desérticos as perdas são ainda maiores (74 %) pois a contribuição das partículas do modo grosseiro para a massa é superior. As perdas por difusão nas paredes e por deposição em zonas curvas são desprezáveis em relação às perdas por deposição gravitacional (só numa situação de ausência de partículas de diâmetros superiores a 1-2 μm , na atmosfera, é que as perdas de massa não teriam importância).

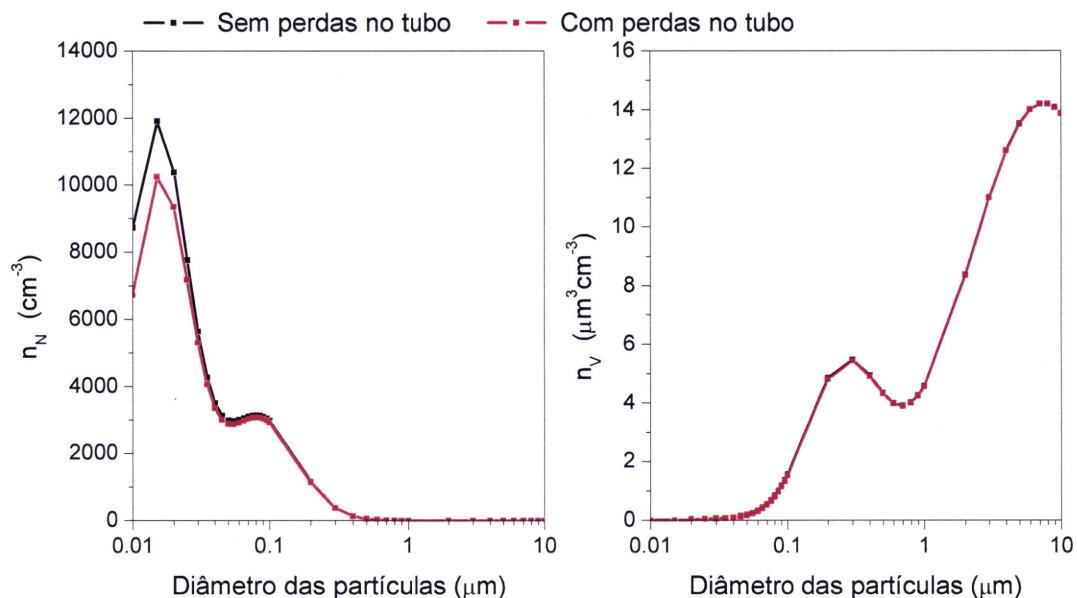


Figura 3.15 – Funções de distribuição de dimensões em número, n_N , (esquerda) e em volume, n_V , (direita) sem perdas e com perdas devido à difusão.

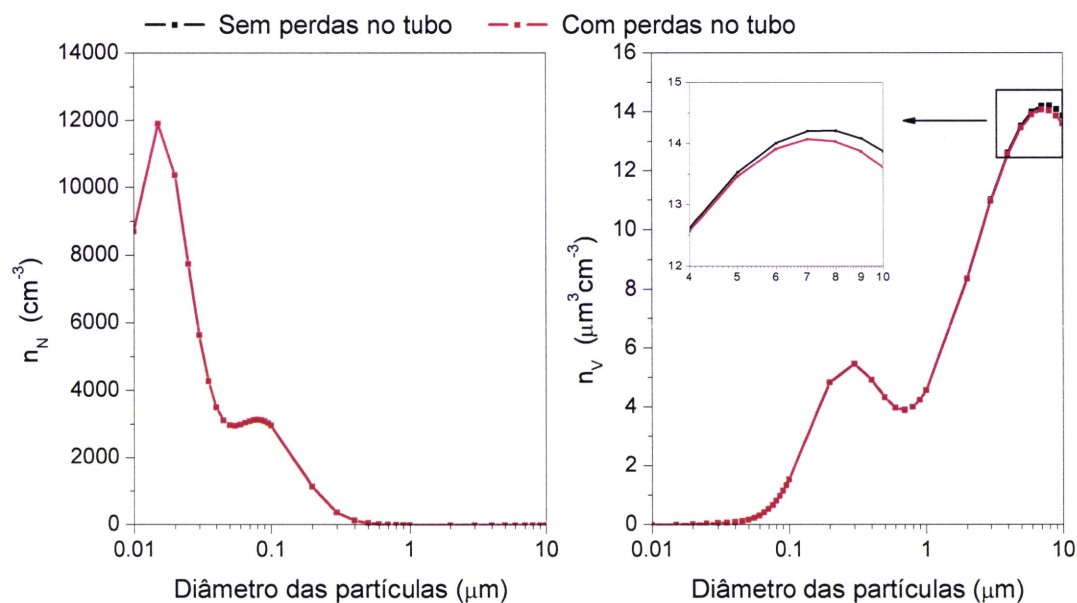


Figura 3.16 – Funções de distribuição de dimensões em número, n_N , (esquerda) e em volume, n_V , (direita) sem perdas e com perdas devido ao efeito combinado das várias curvaturas existentes no tubo.

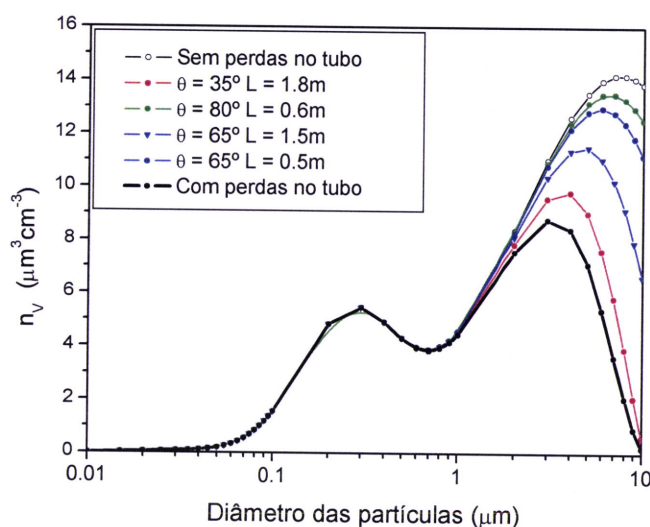


Figura 3.17 – Funções de distribuição de dimensões em volume, n_v , sem perdas e com perdas. Mostram-se as curvas relativas às perdas em cada uma das 4 secções oblíquas existentes e para as perdas totais devido à sua combinação.

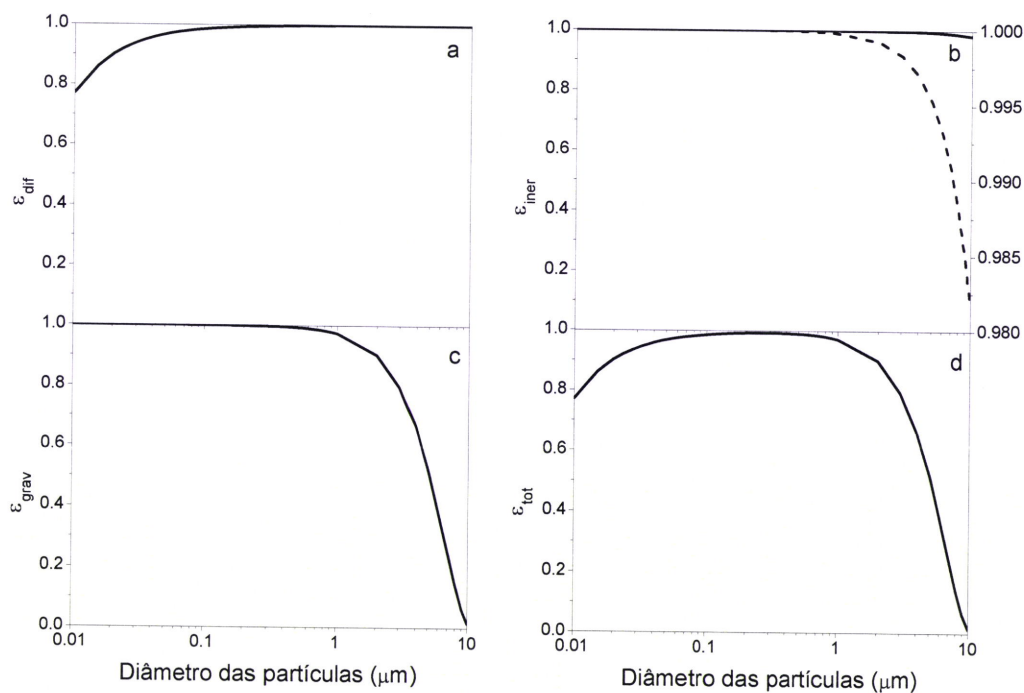


Figura 3.18 – Eficiências de transporte (a) devido a difusão de partículas nas paredes do tubo, (b) devido a deposição inercial em curvaturas do tubo e (c) devido a deposição gravitacional em secções inclinadas do tubo. O gráfico (d) mostra a eficiência total devido a todos os efeitos combinados. Com a linha a tracejado da figura, relativa à escala do lado direito da figura c, pretende-se uma melhor visualização gráfica das perdas devido a deposição inercial (estas perdas são pouco visíveis na escala do lado esquerdo).

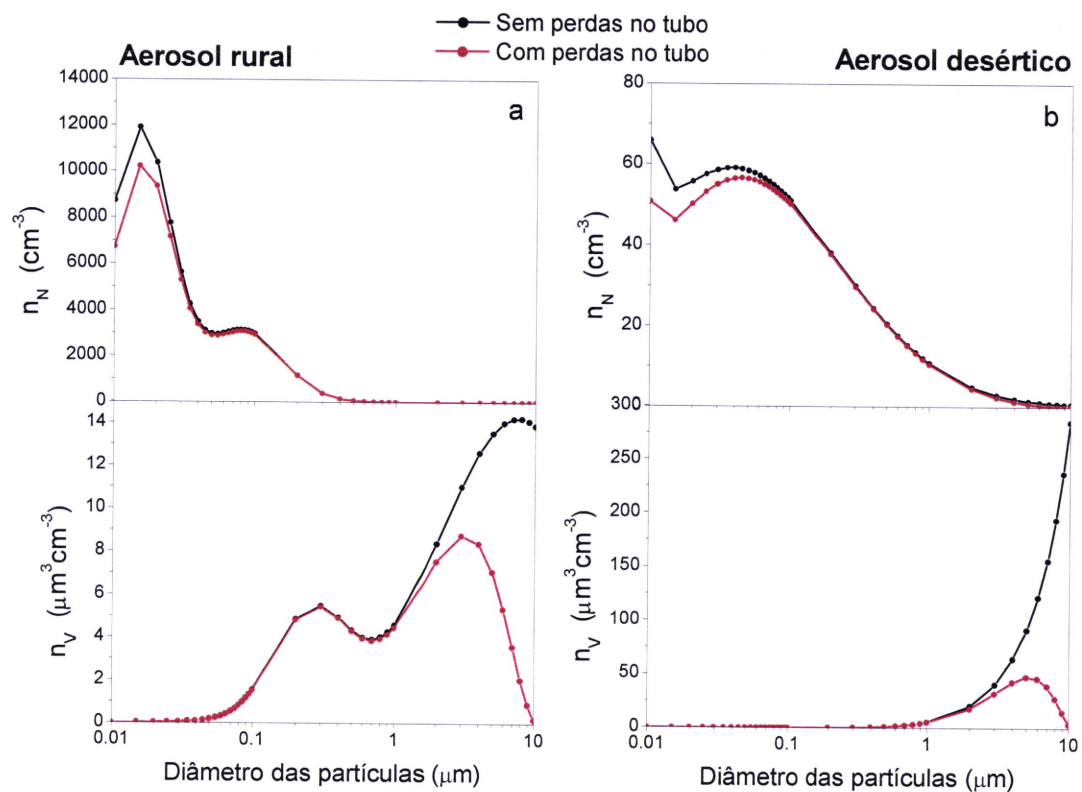
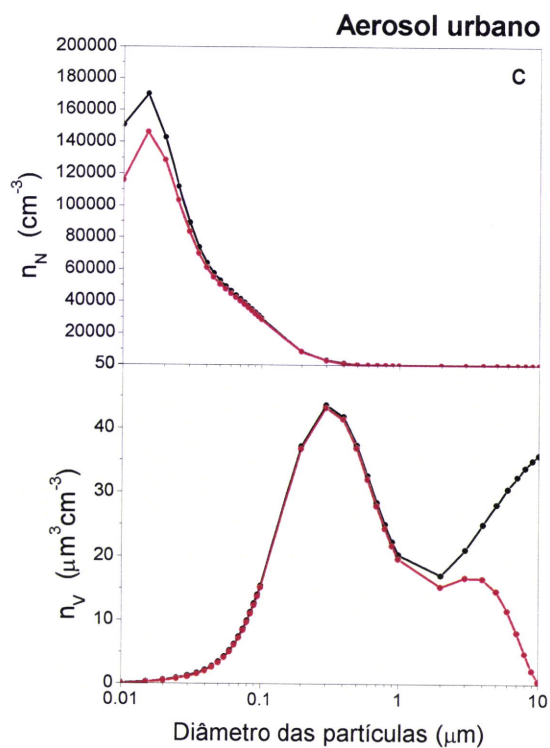


Figura 3.19 – Funções de distribuição de dimensões em número, n_N , (gráficos superiores) e em volume, n_V , (gráficos inferiores) para aerossóis dos tipos rural (a), desértico (b) e urbano (c). Cada gráfico mostra a distribuição original (sem perdas) e a respectiva distribuição considerando o total das perdas ao longo do tubo. As curvas foram construídas com parâmetros adaptados de [Seinfeld e Pandis, 1998].



3.4 – O Nefelómetro

O Nefelómetro (TSI, Inc., Modelo 3563) mede o coeficiente de dispersão e o coeficiente de retrodispersão dos aerossóis nos comprimentos de onda de 450, 550 e 700 nm. Uma amostra de ar é captada através de uma cabeça de amostragem, de tipo PM₁₀, e transportada até uma câmara, no instrumento, onde existe uma lâmpada responsável pelo feixe de radiação incidente na amostra. O coeficiente de dispersão dos aerossóis é obtido após serem subtraídos os efeitos da radiação dispersa pelas paredes da câmara e pelas moléculas e gases. A radiação dispersa é integrada entre 7° e 170° e entre 90° e 170° (correspondente à retrodispersão). Para obter a dispersão total entre 0° e 180° foi utilizada a correcção de [Anderson e Ogren, 1998]. O Nefelómetro é calibrado com ar limpo (sem aerossóis) e CO₂ para o qual a resposta do instrumento é conhecida. A última calibração foi efectuada em Fevereiro de 2006. O coeficiente de dispersão em diferentes comprimentos de onda, isto é, a dependência espectral de $\sigma_s(\lambda)$, dá-nos uma indicação das dimensões dos aerossóis através do expoente de Angstrom, α , que pode ser obtido com dois comprimentos de onda λ_1 e λ_2

$$\alpha = -\ln\left(\frac{\sigma_s(\lambda_1)}{\sigma_s(\lambda_2)}\right) \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-1} \quad (3.28)$$

O expoente de Angstrom varia tipicamente entre 0 e 2; é elevado para aerossóis de pequenas dimensões e próximo de zero para partículas grandes, o que significa que todos os canais medem $\sigma_s(\lambda)$ de valor semelhante. Neste trabalho, o expoente de Angstrom foi calculado entre os canais de 450 e 700 nm. A humidade relativa no interior da câmara do Nefelómetro não ultrapassou, em regra, o valor de 40 %; assumimos assim que os coeficientes de dispersão são respeitantes às partículas secas, sem água associada, e não foi por isso feita qualquer correcção devido à humidade.

3.4.1 – Perdas no tubo do Nefelómetro

À semelhança do que foi feito na secção 3.3 para o TEOM, foram estimadas as perdas de partículas associadas à secção de transporte entre a cabeça de amostragem e a câmara do Nefelómetro (ao Nefelómetro também foi adicionado um tubo para

transportar os aerossóis do exterior até ao interior do laboratório do CGE). O tubo tem um diâmetro interno de $3 \times 10^{-2} \text{ m}$, o caudal é de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e a velocidade média da amostra no tubo é 0.7 ms^{-1} . Ambos os números de Reynolds, do caudal e das partículas, permitiram concluir que o regime é laminar ($Re \sim 1400$ e $Re_p < 1.0$). A figura 3.20 mostra as funções de distribuição de dimensões em volume, n_v , para aerossóis dos tipos rural, desértico e urbano, considerando as perdas totais ao longo do tubo comparativamente às distribuições originais. Para os aerossóis de tipo urbano e rural as perdas de massa resultaram em cerca de 18 %. Para o modelo desértico as perdas subiram para 26%.

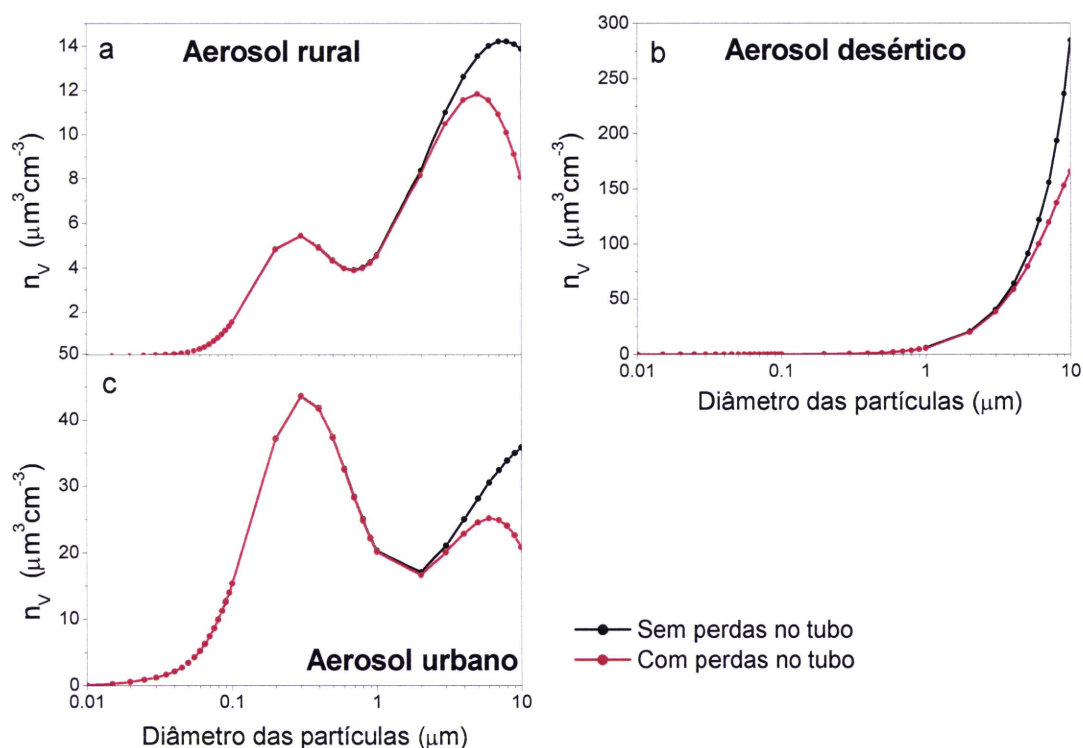


Figura 3.20 – Funções de distribuição de dimensões em volume, n_v , para aerossóis dos tipos rural (a), desértico (b) e urbano (c). Cada gráfico mostra a distribuição original (sem perdas) e a respectiva distribuição considerando o total das perdas ao longo do tubo do Nefelómetro. As curvas foram construídas com parâmetros adaptados de [Jaenicke, 1993 em Seinfeld e Pandis, 1998].

Estas perdas são bastante inferiores às obtidas anteriormente para o TEOM (secção 3.3). O caudal do Nefelómetro, a velocidade do ar e secção do tubo são superiores em relação ao TEOM (o tempo de permanência nas secções oblíquas é

inferior) o que diminui a importância das perdas por deposição gravitacional. As perdas por deposição inercial e difusão permanecem pouco relevantes. Consequentemente, os valores de eficiência mássica (no capítulo 5) obtidos através do quociente $\frac{\sigma_s(\lambda)}{C_m}$ deverão vir ligeiramente subestimados, visto que ao contrário do denominador, o numerador não é corrigido neste trabalho.

4 – Comparação do TEOM com um HiVol

4.1 – Introdução

O TEOM encontra-se a operar e a recolher dados em contínuo desde Janeiro de 2006. Para as medições de concentração mássica medidas com o TEOM serem validadas, estas foram comparadas com as medições de concentração mássica obtidas com um Impactador Gravimétrico, HiVol, pertencente ao Instituto do Ambiente e cedido temporariamente ao CGE desde o início de Abril de 2006. O HiVol é considerado um instrumento de referência no que diz respeito a medições de PM_{10} ; deste ponto de vista, assume-se que as suas medições caracterizam com fidelidade a concentração de PM_{10} no local.

Évora é uma cidade no interior de Portugal, numa região rural, e sem fontes antropogénicas relevantes de aerossóis (na secção 5.1 é feita uma caracterização mais aprofundada do local).

O TEOM opera a uma temperatura de $50^{\circ}C$, suficiente para vaporizar material semivolátil (principalmente nitrato de amónio e diversos componentes orgânicos). Este facto está estabelecido e tem sido estudado desde que o instrumento se encontra disponível no mercado. A perda de componentes voláteis tem sido considerado o principal motivo para o TEOM subestimar as concentrações mássicas. Em regiões afectadas principalmente por material crustal as diferenças tendem a ser reduzidas em relação a zonas onde a fracção de material volátil é elevada [Salter and Parsons, 1999]. De facto, tem sido recomendada a aplicação do factor empírico multiplicativo 1.3 a todas as medições com instrumentos TEOM para comparação com os valores limite de PM_{10} presentes na Legislação da qualidade do ar para a Europa [APEG, 1999]. Este factor foi definido após estudos comparativos efectuados entre o TEOM e instrumentos (gravimétricos) Partisol PM_{10} terem concluído que o TEOM apresentava diferenças entre 15 e 30 %. [Ayers et al., 1999] obteve diferenças superiores a 30 % em relação a métodos gravimétricos. Nas estações mais frias (designadamente o Inverno) a diferença pode ser superior [Allen et al., 1997; Salter and Parsons, 1999; Soutar et al., 1999; Muir,

2000; King et al., 2000]. No Verão as temperaturas são mais altas e diversos compostos voláteis são à partida eliminados. A diferença de temperatura entre o TEOM e o exterior é inferior aproximando-se as suas medições às de outros métodos que não aquecem a amostra de ar. [Mignacca and Stubbs, 1999] utilizaram uma temperatura de 30°C e observaram um sinal 22 % superior em relação a 50°C . Embora estando a medir $\text{PM}_{2.5}$, [Brook et al., 1999] obteve nos meses mais quentes uma pequena diferença que aumentou até 23 %, em média, nos meses mais frios.

Torna-se necessário obter uma função de correcção, não só pelo que foi acima referido, mas também devido às perdas na secção de transporte, atrás quantificadas (secção 3.3).

4.2 – Análise de regressão

Através de uma análise de regressão é possível obter a função de correcção pretendida através da comparação entre a concentração medida pelos TEOM e pelo instrumento de referência, ou seja

$$C_{m,corr}^{TEOM} = f(C_m^{TEOM}) \quad (4.1)$$

onde C_m^{TEOM} e $C_{m,corr}^{TEOM}$ representam os valores de concentração mássica do TEOM não corrigidos e corrigidos, respectivamente. Se o sistema (cabeça de amostragem, tubo de transporte e parâmetros de utilização do instrumento) não for modificado, a função de correcção não só corrigirá as perdas de voláteis como também as perdas no tubo de transporte.

O objecto da análise de regressão é a descrição, ou modelação, da dependência de uma variável com outra variável; do ponto de vista deste estudo, a variável independente ou explicativa é representada pelas concentrações obtidas com o HiVol, C_m^{HiVol} ; a variável dependente ou explicada é representada pelas medições do TEOM, C_m^{TEOM} . Depois de estabelecida a existência de uma relação causal entre C_m^{HiVol} e C_m^{TEOM} , o passo seguinte é estabelecer qual o tipo de relação existente e a sua adequação em ser utilizada para correcção das medições do TEOM.

Os dados de concentração mássica disponíveis para este trabalho compreendem 66 amostragens obtidas com o Impactador Gravimétrico entre 6 de Abril e 17 de Julho de 2006. Destas, 57 amostragens correspondem a períodos de 24 horas e 9 correspondem a períodos superiores (uma amostragem de 69 horas, outra de 94 horas e as restantes de 48 horas). As concentrações mássicas do TEOM foram obtidas como valores médios temporais calculados (média aritmética das concentrações medidas cada 10 minutos) para os mesmos períodos de amostragem do HiVol, para os dados serem comparáveis. A partir do dia 1 de Junho houve necessidade de mudar o HiVol de local, para o andar inferior (do 3º piso para o 2º piso) no Observatório do CGE. Como se verá, esta mudança não parece ter influenciado a relação entre as concentrações medidas pelos dois instrumentos.

4.3 – Resultados

4.3.1 – Parâmetros obtidos na análise de regressão

A figura 4.1 mostra a série temporal das concentrações mássicas medidas com o TEOM e o HiVol; observa-se uma boa correlação temporal entre as medições obtidas com ambos os instrumentos; no entanto, o TEOM mediu concentrações mássicas sempre inferiores quando comparadas com as concentrações mássicas medidas pelo HiVol, facto que traduz uma diferença sistemática entre os dois instrumentos; as concentrações variaram entre 5 e 32 μgm^{-3} (com o TEOM) e 9 e 53 μgm^{-3} (com o HiVol). A figura 4.2 mostra os histogramas com as distribuições de frequência das concentrações mássicas medidas com ambos os instrumentos. Observa-se o deslocamento para a direita dos valores do HiVol (valor médio $\langle C_m^{\text{HiVol}} \rangle = 23.9 \mu\text{gm}^{-3}$) em relação aos do TEOM (valor médio $\langle C_m^{\text{TEOM}} \rangle = 14.2 \mu\text{gm}^{-3}$). Observa-se também que os valores do HiVol têm maior dispersão (desvio padrão de 10.6 μgm^{-3}) em comparação com 6.8 μgm^{-3} para o TEOM.

A figura 4.3 mostra as concentrações mássicas medidas pelo TEOM em função das concentrações mássicas medidas com o HiVol. As medições feitas antes e depois da

mudança do HiVol são mostradas de forma diferenciada; a mudança não parece ter modificado a relação entre as medições obtidas com os dois instrumentos.

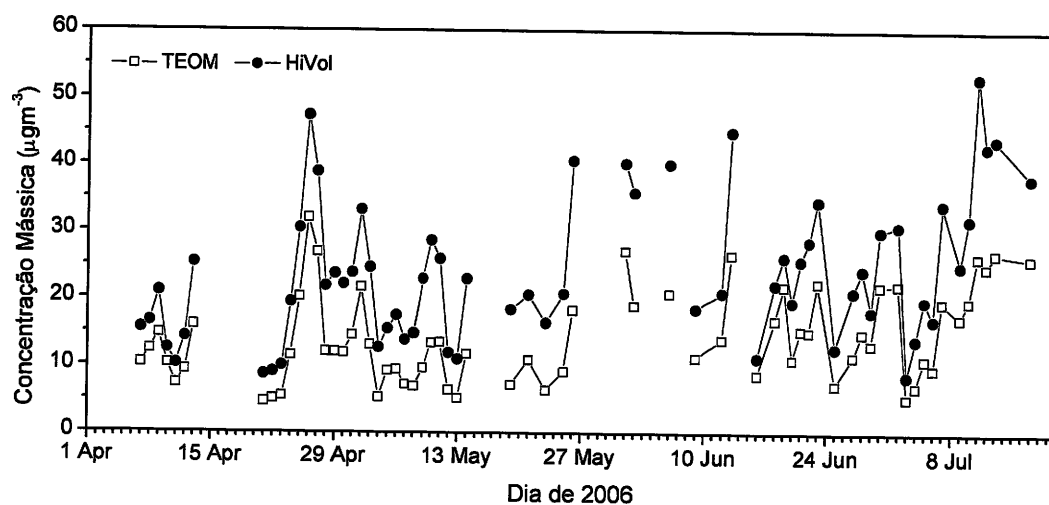


Figura 4.1 – Série temporal das concentrações mássicas medidas com o TEOM e o HiVol.

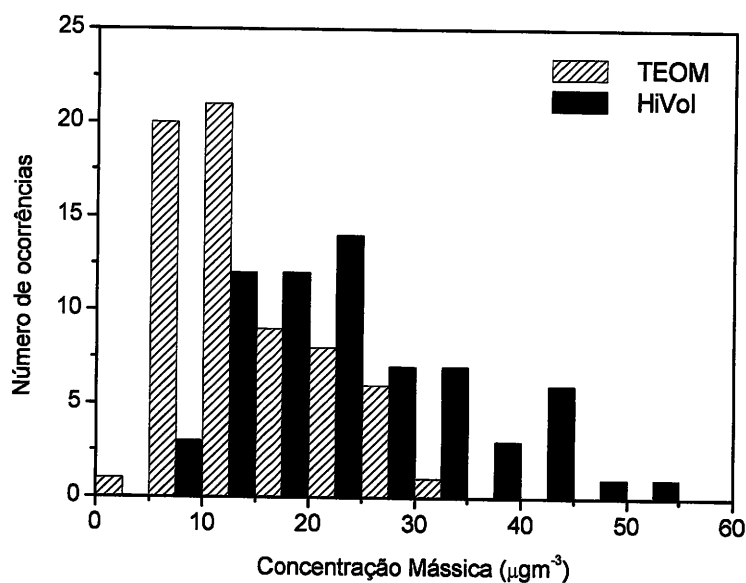


Figura 4.2 – Distribuição de frequências das concentrações mássicas medidas com o TEOM e o HiVol. A amplitude das classes é $5 \mu\text{gm}^{-3}$.

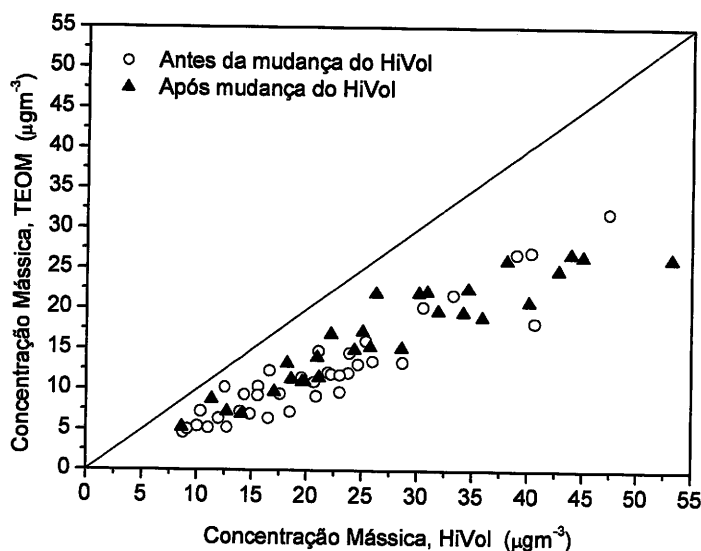


Figura 4.3 – Concentrações mássicas medidas pelo TEOM em função das concentrações mássicas medidas com o HiVol. Os círculos e os triângulos representam os dados antes e após o HiVol ter sido mudado de local, respectivamente.

A figura 4.3 deixa antever que o modelo linear, da forma $y = ax + b$, parece adequado aos dados observados, pelo menos no espectro de valores disponíveis ($C_m^{HiVol} < 50 \mu g m^{-3}$ excepto para uma amostragem); os parâmetros a e b representam o declive e a ordenada na origem, respectivamente. Estes parâmetros foram estimados pelo método dos mínimos quadrados. O método dos mínimos quadrados permite o ajuste de uma linha recta aos dados observados (isto é, a estimação de a e b e respectivos erros padrão, Δa e Δb) de tal modo que é minimizado o somatório do quadrado das distâncias entre os valores observados, C_m^{TEOM} , e a recta de ajuste. Estas distâncias chamam-se resíduos. Os resíduos representam a parte do comportamento da variável dependente que não pode ser explicado pela relação linear com a variável independente.

Os valores obtidos para o declive, ordenada na origem e respectivos erros padrão foram $a = 0.603 \pm 0.028$ e $b = -0.219 \pm 0.733 \mu g m^{-3}$; os erros padrão mostram a precisão com estes parâmetros podem ser estimados. A figura 4.4 é semelhante à figura 4.3 mas inclui a recta construída com os parâmetros obtidos.

Foi obtido o coeficiente de correlação linear (de Pearson), R , um indicador da qualidade da relação linear entre as variáveis. Este parâmetro pode variar entre -1 e 1 ; o

valor -1 implica uma associação linear negativa perfeita, o valor 1 implica uma associação linear positiva perfeita; valores próximos de zero indicam uma associação pobre entre as variáveis. O valor obtido neste ajuste foi $R = 0.94$.

A tabela 4.1 sumariza os parâmetros obtidos na análise de regressão aplicada aos dados.

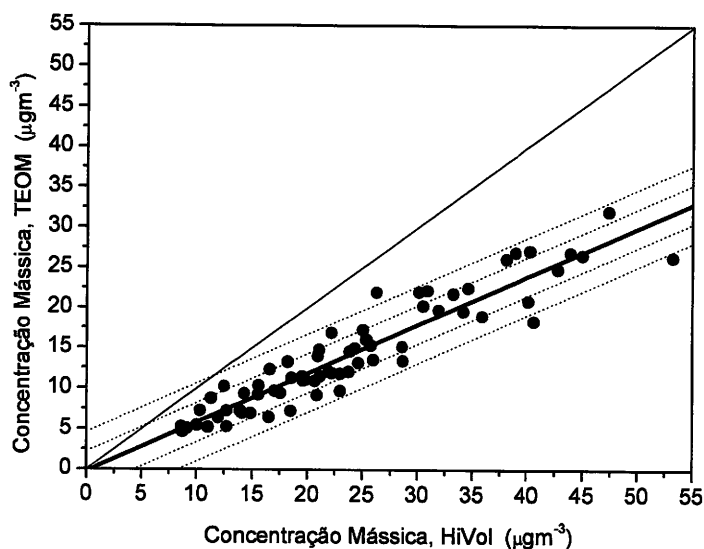


Figura 4.4 – Concentrações mássicas medidas pelo TEOM em função das concentrações mássicas medidas com o HiVol. A linha grossa é a recta de regressão que melhor se ajusta aos dados experimentais. As linhas a tracejado correspondem a $\pm 1\sigma_A$ e $\pm 2\sigma_A$ do ajuste, em que σ_A é o desvio padrão do ajuste.

Tabela 4.1 – Parâmetros obtidos com a regressão linear aplicada aos dados.

Parâmetro	Valor
Declive	0.603
Erro padrão do declive	0.028
Ordenada na origem	$-0.219 \mu\text{gm}^{-3}$
Erro padrão da ordenada na origem	$0.733 \mu\text{gm}^{-3}$
Coefficiente de correlação	0.94

4.3.2 – Equação de calibração do TEOM

Apresenta-se agora a equação que permite corrigir os valores de concentração mássica medidos com o TEOM instalado em Évora. A equação de regressão que se obtém com C_m^{TEOM} como variável dependente e C_m^{HiVol} como variável independente é

$$C_m^{TEOM} = aC_m^{HiVol} + b \quad (4.2)$$

onde a e b são os valores obtidos anteriormente. Para obter a equação de correcção das medições do TEOM, devemos então fazer $C_{m,corr}^{TEOM} = C_m^{HiVol}$ (o HiVol é o instrumento de referência), o que resulta em

$$C_m^{TEOM} = aC_{m,corr}^{TEOM} + b$$

ou

$$C_{m,corr}^{TEOM} = \frac{1}{a} [C_m^{TEOM} - b] .$$

Face aos valores de a e b por nós obtidos, a equação de correcção do TEOM é

$$C_{m,corr}^{TEOM} = 1.66C_m^{TEOM} + 0.36 \quad (4.3)$$

A tabela 4.2 mostra os valores médios (\pm desvio padrão) e os valores mínimos e máximos das concentrações mássicas, obtidas para todo período em estudo, com o HiVol e o TEOM antes e depois de aplicados os factores de correcção.

Tabela 4.2 – valores médios (\pm desvio padrão) e valores mínimos e máximos das concentrações mássicas, para todo período em estudo, para o TEOM (antes e depois da correcção) e HiVol.

	Valor médio (μgm^{-3})	Desvio Padrão (μgm^{-3})	Mínimo (μgm^{-3})	Máximo (μgm^{-3})
TEOM (antes da correcção)	14.2	6.8	4.7	32.0
HiVol	23.9	10.6	8.6	53.2
TEOM (após a correcção)	23.9	11.4	8.1	53.4

4.3.3 – Discussão dos resultados

O valor $a = 0.603$ obtido para o declive da recta de regressão é semelhante ao obtido para o quociente dos valores médios das concentrações de cada instrumento e corrobora a ideia de que o TEOM subestima o HiVol em média cerca de 40 % (se b não fosse aproximadamente zero o valor do declive não seria um indicador da concentração subestimada em média pelo TEOM). Por cada unidade de incremento em C_m^{HiVol} , 40 % não contribui para o sinal detectado pelo TEOM. A ordenada na origem não é significativamente diferente de zero; tendo em conta a amplitude do seu erro padrão, encontra-se dentro do intervalo $\pm 1 \mu g m^{-3}$ ($b = -0.219 \pm 0.733 \mu g m^{-3}$, ou seja, $b \in [-0.952, 0.514]$). Este resultado significa que quando o HiVol mede concentrações nulas (supondo a atmosfera livre de aerossóis) o TEOM também o faz, o que nos parece fisicamente conveniente.

A figura 4.5 mostra os resíduos em função dos valores de concentração obtidos com o ajuste. Os valores distribuem-se aleatoriamente em torno de zero; a variância dos resíduos parece ser constante (se não forem incluídos os dois pontos mais negativos torna-se ainda mais claro); por outras palavras, um qualquer resíduo (positivo ou negativo, grande ou pequeno) tem igual probabilidade de ocorrer em qualquer região da recta de regressão. Foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk [NIST/SEMATECH, 2006] aos resíduos para verificar se estes seguem uma distribuição normal porque esta é uma condição necessária para a recta de regressão ser válida. Assume-se que os resíduos são variáveis aleatórias independentes. O teste confirmou que os resíduos seguem a distribuição normal com um nível de significância de 0.05. A figura 4.6 mostra o histograma da distribuição de frequências dos resíduos e uma distribuição normal aplicada aos mesmos.

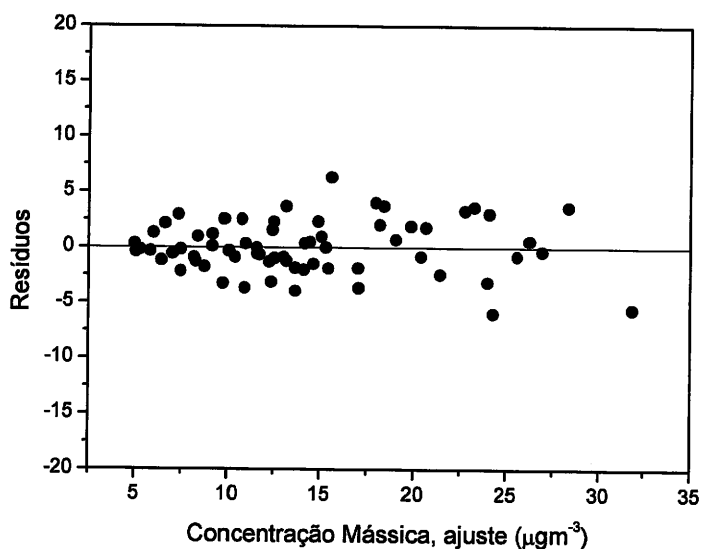


Figura 4.5 – Resíduos em função dos valores de concentração mássica obtidos com a recta de ajuste.

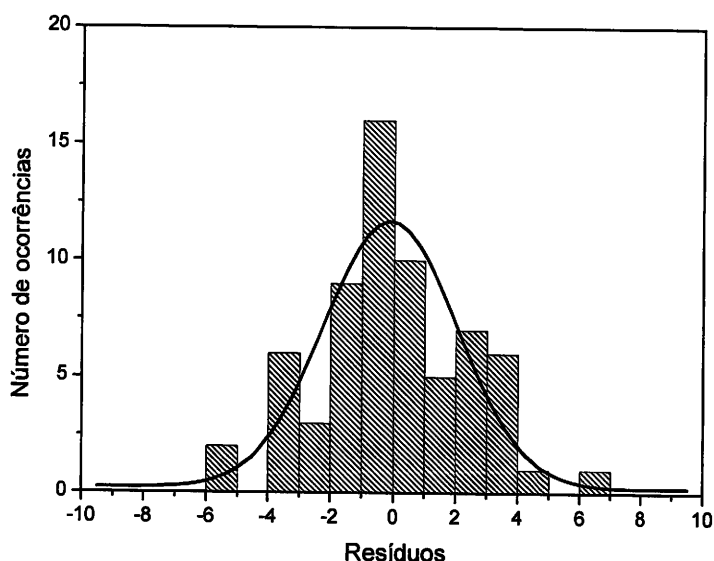


Figura 4.6 – Distribuição de frequências dos resíduos e distribuição normal aplicada aos resíduos.

A figura 4.7a mostra a série temporal dos resíduos. De acordo com a estatística, os resíduos não deveriam apresentar uma tendência temporal, de outro poderá existir um qualquer processo não explicado pelo modelo utilizado (neste caso, o modelo linear). Observa-se que os resíduos mostram uma tendência em Abril-Maio. A concentração do TEOM é subestimada de uma forma cada vez mais acentuada, em relação à concentração do HiVol, ao longo deste período. Esta tendência desaparece em Junho.

As considerações que se seguem pretendem identificar a possível causa deste comportamento. A figura 4.7b mostra a série temporal da velocidade média do vento (valor médio para cada período de amostragem). A sua correlação temporal (negativa) com os resíduos parece-nos óbvia. A figura 4.8 mostra a diferença fraccional, definida como $100 \frac{C_m^{TEOM} - C_m^{HiVol}}{C_m^{HiVol}}$ (%), em função da velocidade média do vento. Não é possível, neste momento, saber se esta correlação está apenas relacionada com a velocidade do vento ou é determinada por algum outro factor que influencie quer a velocidade do vento, quer as partículas presentes no ar ambiente. Note-se que os regimes sinópticos tendem a influenciar a velocidade do vento bem como o transporte de partículas (e por isso as suas propriedades e composição química). O aquecimento do TEOM a 50°C promove a evaporação dos materiais voláteis que assim não contribuem para a massa medida pelo TEOM. Consequentemente, as perdas de materiais voláteis são governadas pela composição química. No caso de os padrões meteorológicos influenciarem o comportamento dos resíduos e da velocidade do vento, então deverá ser observada uma correlação entre a direcção do vento e a sua velocidade. Então, a velocidade média do vento foi obtida de duas formas diferentes que denominamos de “escalar” e “vectorial”. A primeira, $\langle |\vec{v}| \rangle$ (valor médio da intensidade medida no local), é independente da direcção do vento e por isso menos dependente das condições meteorológicas em relação à segunda, $\langle \vec{v} \rangle$, em que a direcção do vento é tida em conta (a figura 4.7b mostra apenas velocidade “escalar”). A figura 4.9 mostra uma correlação fraca entre a direcção e velocidade do vento (a correlação é superior no caso da velocidade “escalar”) e a figura 4.10 mostra a inexistência de qualquer relação entre a direcção do vento e os resíduos (ou diferença fraccional).

Pode concluir-se que as condições sinópticas dominantes não parecem ser a causa da tendência observada nos resíduos (embora esta hipótese não possa ser totalmente rejeitada). Tal poderá estar relacionado com algum processo local mais ligado à velocidade “escalar” do vento. Esta questão será merecedora de mais investigação no futuro. No entanto, é incompatível com o estudo realizado à cabeça de amostragem num túnel de vento por [VanOsdell, 1991], dado que as velocidades do vento em Évora encontram-se dentro do intervalo de valores utilizados nesse estudo.

A figura 4.11 mostra a diferença fraccional entre o TEOM e o HiVol em função da temperatura média. No Inverno, a queima de biomassa para aquecimento, induz na

atmosfera materiais voláteis, o que não acontece nos períodos de calor. Além disso, as baixas temperaturas no Inverno permitem a existência desses materiais voláteis na fase particulada. Na figura 4.11 não é visível qualquer tendência, mas é necessário ter em conta que as temperaturas mínimas durante o período em análise quase nunca são inferiores a 15°C , e alguma fracção de material volátil que possa existir não se encontrará na fase particulada. Para temperaturas inferiores poderia notar-se uma tendência para a diferença fraccional atingir valores ainda mais negativos. Este estudo poderá ser realizado através da intercomparação dos instrumentos durante o período de Inverno de 2007, em que as temperaturas médias em Évora podem atingir valores bastante inferiores.

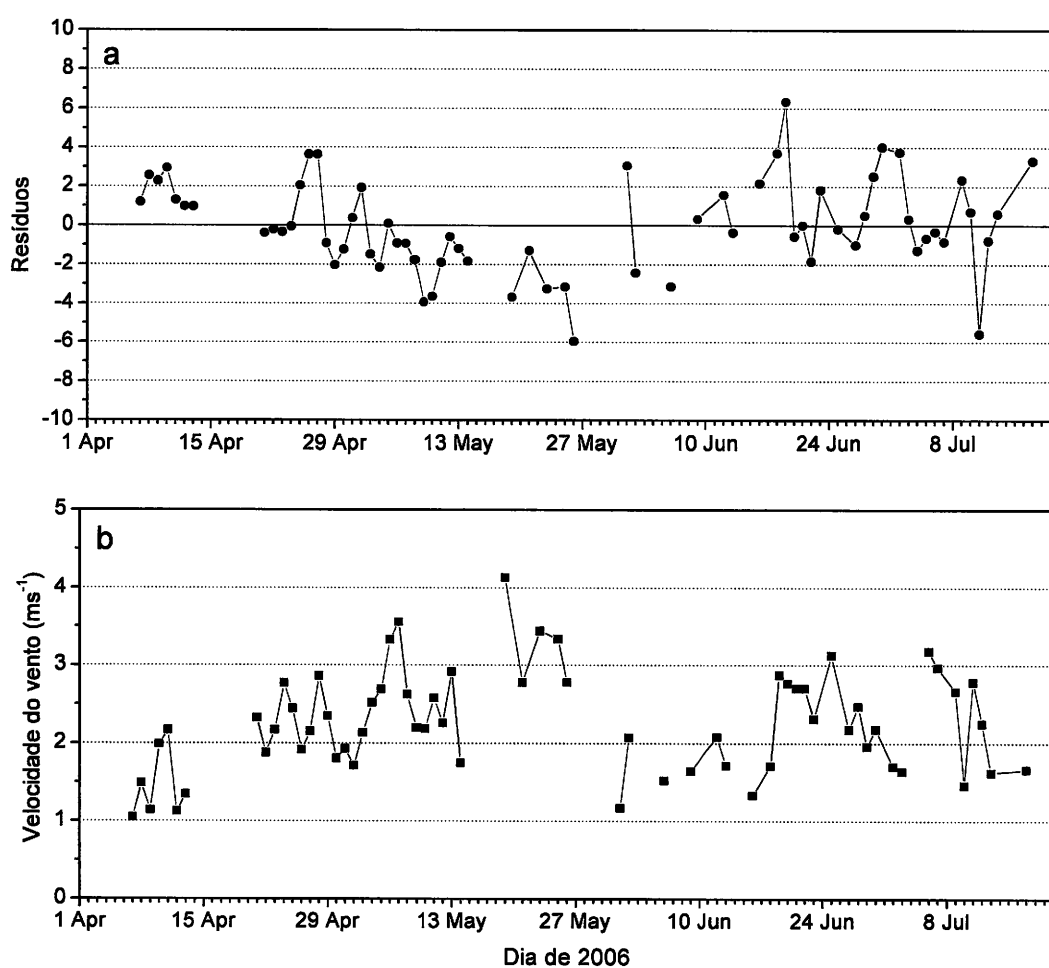


Figura 4.7 – Série temporal dos resíduos (a) e velocidade média do vento (b).

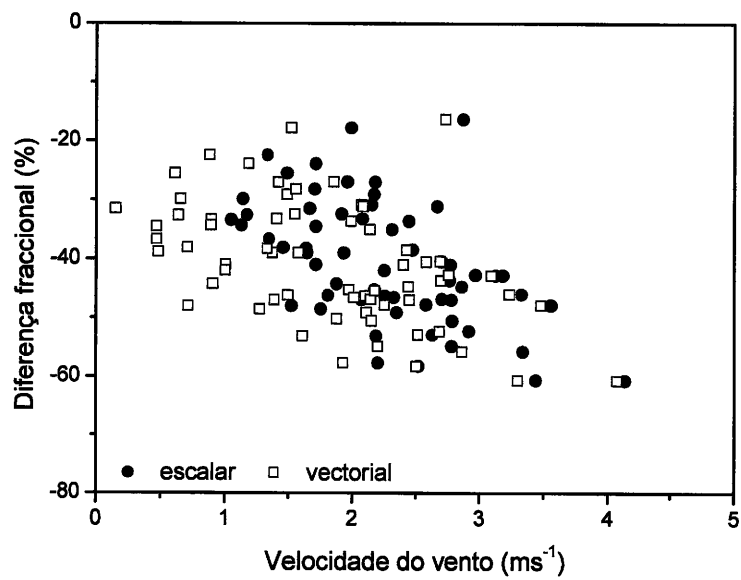


Figura 4.8 – Diferença fraccional entre o TEOM e o HiVol em função da velocidade média do vento.

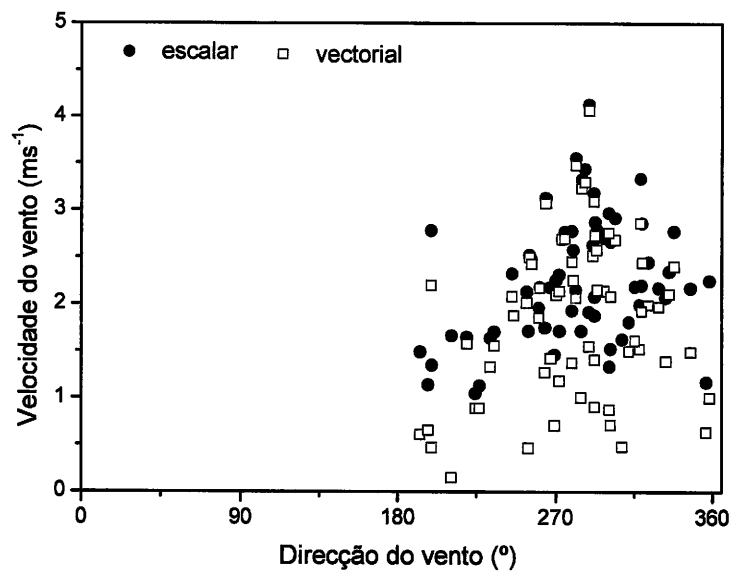


Figura 4.9 – Velocidade em função da direcção média do vento.

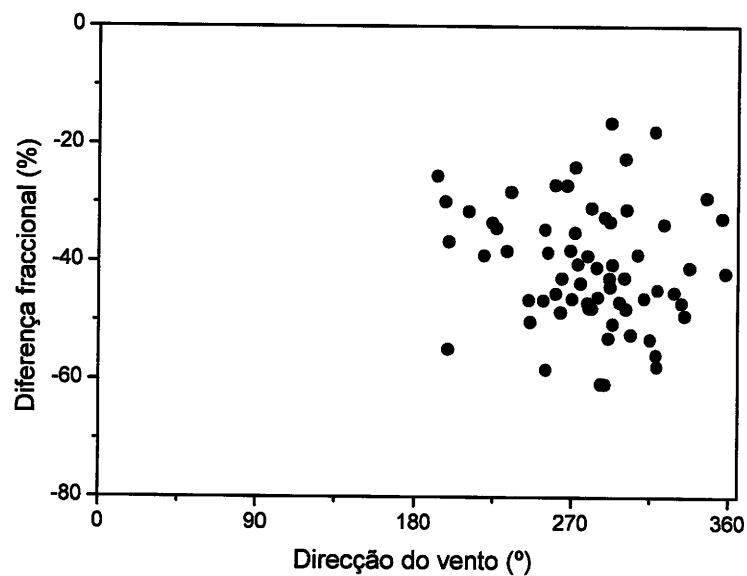


Figura 4.10 – Diferença fraccional entre o TEOM e o HiVol em função da direcção do vento.

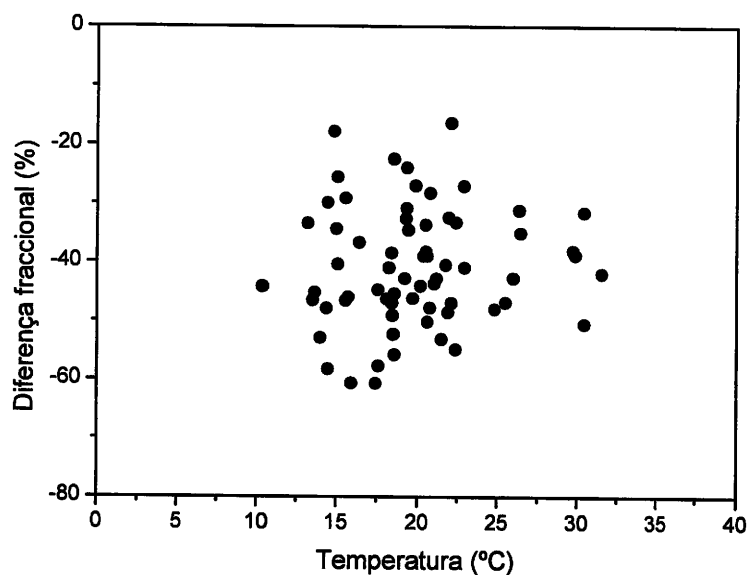


Figura 4.8 – Diferença fraccional entre o TEOM e o HiVol em função da temperatura média.

A tabela 4.3 mostra alguns factores de correcção e coeficientes de correlação linear obtidos em trabalhos anteriores consultados, em que concentrações mássicas obtidas com o TEOM foram comparadas com medições obtidas utilizando métodos

gravimétricos, e às quais foram aplicadas as correspondentes regressões lineares. O valor obtido no nosso trabalho para o coeficiente de correlação linear pode considerar-se semelhante à maior parte dos valores obtidos pelos outros autores. Tendo em conta que Évora não é caracterizada por elevados níveis de poluentes, e que o período do estudo comparativo tem sido caracterizado por temperaturas elevadas, somos levados a admitir que as perdas de massa ao longo do tubo possam ser importantes e contribuam para uma diferença sistemática superior ao que tem sido reportado.

Na secção 3.3 foram modeladas as perdas de massa de partículas na condução de transporte e concluiu-se que eram superiores a 50 % (relativamente aos modelos de aerossóis rural (57 %) e urbano (54 %)). Por outro lado, na secção 4.3.3 verificou-se que o sinal do TEOM é, em média, inferior em 40 % ao sinal do HiVol. Este desacordo pode ter origem no facto de as perdas terem sido estimadas recorrendo a modelos de aerossóis da literatura; assim, é normal que estes modelos representem apenas uma aproximação das condições do local e que a sua utilização resulte em perdas superiores às que seriam observadas na realidade.

Tabela 4.3 – Factores de correcção para o TEOM obtidos em alguns trabalhos anteriores e coeficientes de correlação obtidos. No final da tabela encontram-se os valores obtidos neste trabalho.

Publicação	1/m	-b/a (μgm^{-3})	R
DETR, 1999	1.15-1.30	-0.05-0.00	0.89-0.92
Salter and Parsons, 1999*	1.55	-6.09	0.94
Soutar et al, 1999	1.5	5.9	0.93
Green et al., 2001	1.33	-5.14	0.91
Schwab et al., 2004	1.08-1.34	0.89-1.56	0.93-0.98
Muckler, 1999	1.31-1.46	-2.02-4.24	0.98
APEG, 1999	1.3	-	-
Neste trabalho	1.66	0.36	0.94

*Estes parâmetros foram obtidos com as medições do TEOM como variável independente; não seriam exactamente iguais se tivessem sido obtidos com o TEOM como variável dependente pois no processo de regressão as distâncias a minimizar não seriam as mesmas.

5 – O TEOM na plataforma observacional do Centro de Geofísica de Évora

5.1 – Introdução

Após a equação de correcção (equação 4.3) ter sido aplicada às medições do TEOM, é possível fazer uma primeira avaliação dos níveis médios da concentração mássica PM_{10} medida em Évora para cerca de 7 meses de dados entretanto recolhidos. Até agora a cidade de Évora não dispunha de qualquer série longa de dados referentes a concentração mássica dos aerossóis. Os valores para Évora são comparados com dados obtidos para outros locais.

São também apresentados alguns casos de estudo, em que as medições de concentração mássica são confrontadas com medições de coeficiente de dispersão obtidas com o Nefelómetro. Estes casos de estudo representam diferentes tipos de partículas observados em Évora e permitem comparar os valores de eficiência mássica de dispersão obtidos para cada situação; estes são confrontados com valores obtidos na literatura.

A cidade de Évora ($38^{\circ}34' N$, $07^{\circ}54' W$, altitude $\sim 300 m$) fica situada no interior de Portugal, a sudoeste da Península Ibérica, numa região predominantemente rural, de baixa densidade populacional e relativamente árida. A figura 5.1 mostra a localização de Portugal continental e da cidade de Évora. A população ronda os 50 mil habitantes e as principais actividades económicas centram-se nos sectores primário e terciário; em Évora não existe produção industrial de relevo. Lisboa ($\sim 120 km$), Setúbal e Sines ($\sim 100 km$) são os grandes centros industriais mais próximos.

O Observatório do Centro de Geofísica de Évora situa-se no centro urbano da cidade, num dos polos da Universidade de Évora, numa extremidade da zona histórica intramuros. O local encontra-se ladeado por casario antigo e pelo jardim público da cidade a distâncias de poucas centenas de metros. A principal avenida que circunda a cidade e uma das principais entradas de trânsito encontram-se a uma distância pouco

superior (300-400 m). A produção local de aerossóis antropogénicos resultará maioritariamente do ciclo diário de trânsito automóvel, actividades domésticas e da queima de biomassa no Inverno em situações de queda acentuada da temperatura.

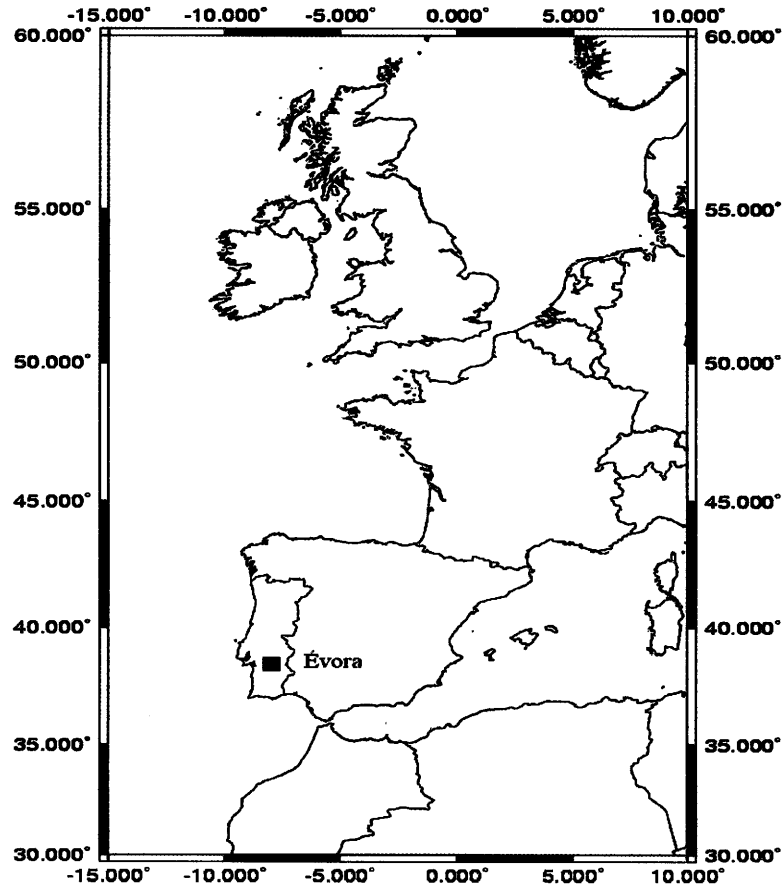


Figura 5.1 – Localização de Portugal continental e da cidade de Évora (quadrado preto). Fonte: <http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/shorelines/shorelines.html>

Há vários anos que são efectuados estudos relativos às propriedades ópticas dos aerossóis na região, baseados em instrumentação de detecção remota da plataforma observacional do CGE e medidas de satélite [Elias et al., 2006; Silva et al., 2003; Pereira et al., 2003; Santos et al., 2005b]. A carga de aerossóis na coluna é geralmente baixa e de características continentais. Tal como em toda a cintura mediterrânica na Europa, a região é periodicamente influenciada por poeiras minerais com origem no Norte de África. Episódios de transporte de poluição do norte e centro da Europa podem também ser observados. Durante o Verão, a região de Évora é igualmente afectada pela

grande quantidade de aerossóis produzidos pelos incêndios florestais que costumam ocorrer neste período.

Em 1997 ocorreu no Sul de Portugal, em Sagres e em Foia, na região algarvia, uma campanha observacional inserida no projecto ACE-2 (Aerosol Characterization Experiment). Já em 2006, tiveram lugar as campanhas observacionais DARPO (Desert Dust and Biomass Burning Aerosols over Portugal), AEROPOR (Aerosols over Portugal) e VPRACOP (Vertical Profiles of Radioactive Aerosol Constituents Over Portugal), estas duas últimas no contexto do Projecto CAPEX. Estes projectos estiveram centrados na investigação de aerossóis provenientes do Sahara e de fogos florestais, propriedades de nuvens, radiação, precipitação e radioactividade, (através de plataformas de observação aéreas).

As únicas medições, em Évora, de concentração mássica de aerossóis do nosso conhecimento ocorreram entre 7 e 15 de Outubro de 1998: realizou-se uma campanha de monitorização do ar ambiente no centro da cidade de Évora, pela Direcção Geral do Ambiente (DGA), utilizando a Estação Móvel de Medição da Qualidade do Ar [DGA, 1998]. Foram medidos em contínuo alguns poluentes atmosféricos incluindo aerossóis (partículas totais em suspensão, PTS). As concentrações registadas “(...) foram baixas quando comparadas com os valores estipulados pela legislação vigente.” Em Beja, uma campanha semelhante decorreu a seguir, entre 15 e 27 de Outubro de 1998. [de Freitas, 2006] analisou a associação entre partículas PM_{10} à superfície e as condições meteorológicas para a região de Lisboa.

Face à legislação produzida sobre a qualidade do ar (Directiva 1999/30/EC), assistiu-se nos últimos anos à monitorização maciça da concentração mássica PM_{10} em vários locais. Resultados obtidos em Portugal ou noutros países da Europa (e a nível global) são de seguida apresentados.

De acordo com o relatório [DGA, 1998], anteriormente referido, o valor médio (para a campanha) de concentração mássica medido para as partículas totais em suspensão em Évora numa “(...) zona essencialmente comercial e com circulação de tráfego de alguma intensidade” foi de $66 \mu g m^{-3}$. Para Beja “(...) junto de uma rua com bastante intensidade de tráfego” a concentração mássica foi de $116.5 \mu g m^{-3}$; Aplicando a expressão empírica $PTS/PM_{10} = 1.2$ (Directiva 1999/30/EC) as concentrações mássicas de PM_{10} podem ser estimadas em 55 e $97 \mu g m^{-3}$ para Évora e Beja, respectivamente.

A tabela 5.1 mostra diversos valores de concentração mássica dos aerossóis medida em diversos locais.

Tabela 5.1 – Concentração mássica dos aerossóis medida em diversos locais

Seinfeld e Pandis, 1998	Apresentam valores característicos para PM_{10} de $20 \mu g m^{-3}$ ($10-40 \mu g m^{-3}$) para locais de tipo rural continental e $2-10 \mu g m^{-3}$ para uma zona continental remota. Também são referidos valores entre 5 e $25 \mu g m^{-3}$ para zonas continentais remotas, de acordo com a Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos. Para um ambiente urbano poluído os valores de PM_{10} estarão situados numa gama de valores entre 100 e $300 \mu g m^{-3}$.
Almeida et al., 2005	Obtiveram um valor médio para PM_{10} de $40 \mu g m^{-3}$ para o ano de 2001, num local suburbano na região de Lisboa.
Artiñano et al., 2001	Resumo de concentrações mássicas obtidas em 24 estações de monitorização da qualidade do ar de Madrid para 1995, 1996 e 1997; em quatro das estações, os níveis médios em cada local e ano foram da ordem de $20 \mu g m^{-3}$ ou inferiores, mas nas restantes estações as concentrações apresentaram valores anuais bastante mais elevados, normalmente entre 25 e $60 \mu g m^{-3}$, e em alguns casos superiores a $60 \mu g m^{-3}$. Para 1999-2000 os valores estiveram maioritariamente entre 30 e $50 \mu g m^{-3}$.
Salvador et al., 2004	Mediram PM_{10} entre Junho de 1999 e Maio de 2000, em Madrid, com um amostrador de grande volume, obtendo uma concentração mássica média diária de $48 \mu g m^{-3}$.
Querol et al., 2004	Reportam níveis anuais de concentração mássica PM_{10} em várias regiões espanholas e diferentes tipos de locais, entre 1996 e 2000. Em locais de características rurais os níveis de PM_{10} variaram entre 13 e $19 \mu g m^{-3}$; em zonas urbanas de fundo os valores de PM_{10} variaram entre 25 e $37 \mu g m^{-3}$ e entre 37 e $53 \mu g m^{-3}$ para locais urbanos e industriais. Em medições efectuadas junto de vias de transporte (incluindo locais com trânsito intenso) as concentrações variaram entre 33 e $54 \mu g m^{-3}$. Em 2001, os valores médios para uma série de estações de monitorização (de fundo) pertencentes ao EMEP (cooperative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in europe) situaram-se entre 15 e $24 \mu g m^{-3}$.
Rodríguez et al., 2004	Para a região Nordeste de Espanha, são apresentados valores

	médios de $22 \mu\text{gm}^{-3}$, $49 \mu\text{gm}^{-3}$ e $33 \mu\text{gm}^{-3}$ relativos a um local rural, urbano e industrial, respectivamente.
Van Dingenen et al., 2004	Compendiam vários resultados obtidos na Europa, em 31 locais (com métodos gravimétricos e alguns TEOM) classificados como limpos (troposfera livre e fundo natural e rural) e poluídos (perto de cidades, background urbanos e locais de tráfego). Os valores médios diários anuais de PM_{10} nos locais naturais são baixos e tendem a não ultrapassar os $10 \mu\text{gm}^{-3}$. Nos locais rurais variam entre 10 e $20 \mu\text{gm}^{-3}$. Nos locais classificados como sendo urbanos de fundo e urbanos os valores oscilam de 25 a $40 \mu\text{gm}^{-3}$. Nos locais adjacentes a vias de tráfego as concentrações são normalmente superiores a $40 \mu\text{gm}^{-3}$.
Houthuijs et al., 2001	No âmbito do projecto CESAR (Central European Study on Air Pollution and Respiratory Health) foram feitas medições, em 1995-1996, em cidades e zonas industriais de seis países da Europa Central e de Leste: Bulgária, República Checa, Hungria, Polónia, Roménia e Eslováquia. As concentrações variaram entre 41 e $98 \mu\text{gm}^{-3}$ (valores médios diários). Quatro cidades sem fontes poluentes relevantes e com apenas algumas dezenas de milhares de habitantes (à semelhança de Évora) apresentaram valores entre 41 e $64 \mu\text{gm}^{-3}$.
Hauck et al., 2004	Reportam resultados obtidos no âmbito do projecto AUPHEP (Austrian Project on Health effects of Particulates) em três locais urbanos e um rural, na Áustria. Os valores médios de PM_{10} foram $21 \mu\text{gm}^{-3}$ (rural) até valores superiores a $30 \mu\text{gm}^{-3}$ (urbano).
Gehrig e Buchmann, 2003	Apresentam, para a Suíça, resultados em sete locais (em 1998-2001). Os valores médios diários anuais de concentração mássica variaram entre 10 - $12 \mu\text{gm}^{-3}$ para um local rural (a uma altitude elevada) e 33 - $40 \mu\text{gm}^{-3}$ em Berna, num local de grande tráfego. Em Payerne, um outro local rural, a menos de 500 m de altitude, a concentração mássica média diária anual variou entre os 19 e $23 \mu\text{gm}^{-3}$. Em locais suburbanos e urbanos de fundo, os valores variam entre 20 e $26 \mu\text{gm}^{-3}$.
Air quality monitoring	Na Irlanda do Norte, em 2002, as concentrações médias variaram

in Northern Ireland, 2002	entre 15 e 38 μgm^{-3} para diversos locais de tipo rural e urbano.
Ariola et al., 2006	Caracterizaram os aerossóis na cidade de Génova, Itália, em vários períodos entre 2001 e 2004. Obtiveram concentrações entre 31 e 45 μgm^{-3} (e um valor médio de 37.7 μgm^{-3})
Areskoug et al., 2004	Neste relatório, as medições de PM_{10} na Suécia mostram valores de 16 μgm^{-3} , 12-21 μgm^{-3} e 21-35 μgm^{-3} respectivamente para ambiente rural, urbano de fundo e zonas de tráfego.
Keary et al., 1998	Entre Janeiro e Junho de 1996, obtiveram para Dublin valores de 14 e 17 μgm^{-3} , em locais suburbanos, e 49 μgm^{-3} no centro da cidade.
Vega et al., 2003	Apresentam medições efectuadas na cidade do México com valores diários frequentemente acima de 100 μgm^{-3} .
Lin e Tai, 2001	Mediram PM_{10} na cidade de Kaohsiung, Taiwan em 1998-1999 e obtiveram valores superiores a 100 μgm^{-3} .

De acordo com a tabela 5.1, as concentrações mássicas características de locais remotos não ultrapassam normalmente 10 μgm^{-3} . Para locais rurais, os valores variam entre 10 e 20 μgm^{-3} podendo ser superiores. Em locais urbanos e industriais, as concentrações mássicas são bastante variáveis e dependem de diversos factores, incluindo a distância às fontes de produção de partículas. Os valores podem atingir várias centenas de μgm^{-3} .

5.2 – Avaliação da concentração mássica PM_{10} em Évora

Como se referiu, iniciou-se em Évora, em Janeiro de 2006, o registo contínuo da concentração mássica de aerossóis PM_{10} . A figura 5.2 mostra a série temporal dos valores médios diários (corrigidos) da concentração mássica, entre 19 de Janeiro e 10 de Agosto de 2006 (correspondentes a 197 dias), obtidos em Évora com o TEOM.

A figura 5.3 mostra o histograma dos valores médios diários e a frequência cumulativa. Foi feito um ajuste com uma função lognormal ($R^2 = 0.98$); o histograma sugere a utilização de uma lognormal pois a concentração mássica só pode tomar valores positivos e observa-se uma cauda para o lado direito (distribuição assimétrica à

direita) correspondente aos valores mais elevados. Os valores do diâmetro mediano e desvio padrão geométrico obtidos foram $18.2 \mu\text{gm}^{-3}$ e 1.58 , respectivamente.

O valor médio (e desvio padrão) obtido para todo o período em questão foi cerca de $23.5 \pm 15.0 \mu\text{gm}^{-3}$ (com base nos valores médios diários). O valor médio diário mínimo foi inferior a $5 \mu\text{gm}^{-3}$ ($4.7 \mu\text{gm}^{-3}$) e o valor máximo, no dia 27 de Maio de 2006, esteve próximo de $100 \mu\text{gm}^{-3}$ ($98.1 \mu\text{gm}^{-3}$). Um em cada dois dias (52 %) apresentou uma concentração inferior a $20 \mu\text{gm}^{-3}$ e um total de 15 dias não chegou aos $10 \mu\text{gm}^{-3}$. No dia 8 de Agosto o valor médio foi também superior a $90 \mu\text{gm}^{-3}$. Estes dois dias correspondem aos dois episódios mais intensos registados, e correspondem a situações de transporte até Évora de poeiras do deserto e incêndios florestais.

A figura 5.4 mostra a série temporal dos valores médios mensais (média aritmética dos valores médios diários) da concentração mássica, em Évora, para os meses de Janeiro a Agosto de 2006 (os meses de Janeiro e Agosto contêm apenas 11 e 10 dias, respectivamente). Estes valores são comparados com valores médios mensais para algumas estações de monitorização da qualidade do ar do Instituto do Ambiente (<http://www.qualar.org/>) em Portugal; foram utilizados dados de 2004, pois não estavam disponíveis dados posteriores. Se considerarmos as concentrações mássicas por estação, para Évora, temos valores de cerca de $23 \pm 11 \mu\text{gm}^{-3}$ para o período de Inverno (DJF), $20 \pm 15 \mu\text{gm}^{-3}$ para a Primavera (MAM) e $28 \pm 15 \mu\text{gm}^{-3}$ para o Verão (JJA).

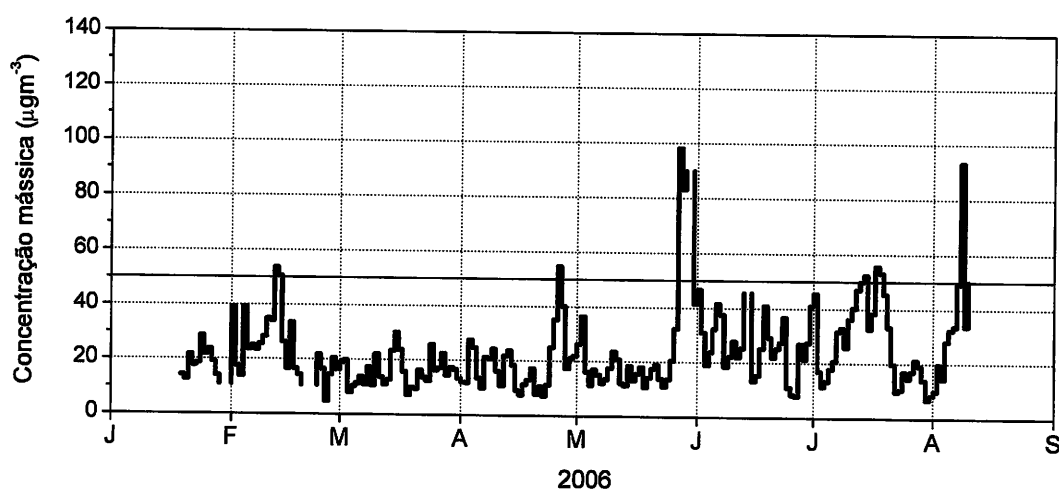


Figura 5.2 – Série temporal dos valores médios diários (00:00 – 00:00) da concentração mássica em Évora. O valor limite diário de $50 \mu\text{gm}^{-3}$, de acordo com a legislação, é também mostrado.

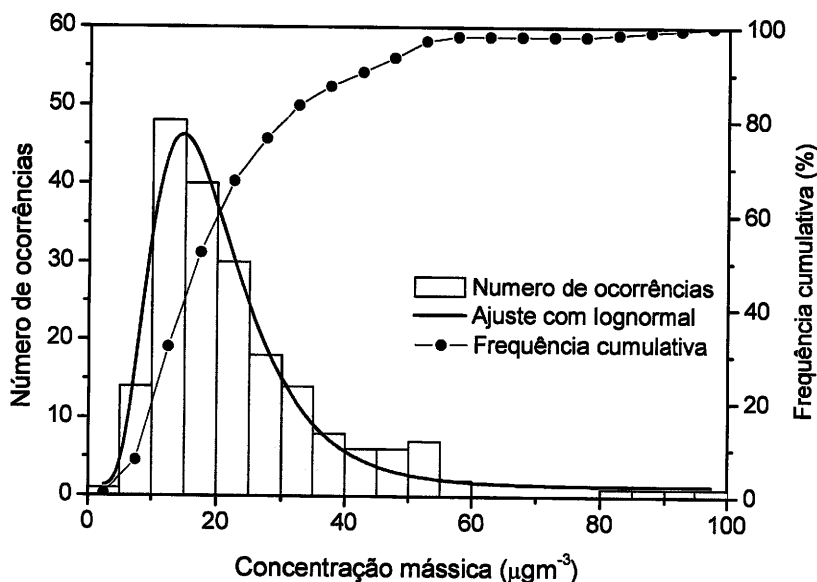


Figura 5.3 – Histograma do número de ocorrências e frequência cumulativa dos valores médios diários das concentrações mássicas medidas com o TEOM (N = 197). A amplitude das classes de concentrações mássicas é $5\mu\text{gm}^{-3}$. Mostra-se também uma distribuição log-normal ajustada aos dados.

Em relação à figura 5.4, e assumindo os dados de 2004, medidos pelo Instituto do Ambiente, como representativos dos locais apresentados, observa-se que a concentração mássica PM_{10} em Évora é quase sempre inferior aos valores medidos nas zonas urbanas, estando mais em acordo com os valores medidos nas estações rurais da Chamusca e do Fundão. No Inverno, as concentrações em Évora são inferiores em mais de 70 % relativamente às zonas urbanas, com essa diferença diminui até cerca de 20 % à medida que o Verão se aproxima. Note-se no mês de Maio o episódio de poeiras do deserto fez aumentar o valor médio mensal de 18 para $26\mu\text{gm}^{-3}$. Em Agosto, devido a existirem apenas 10 dias, o valor médio mensal sofreu um aumento artificial devido a um episódio de incêndio florestal.

Atendendo ao que foi resumido na sub-secção 5.1.1, e, de acordo com a secção anterior, a cidade de Évora apresenta valores de concentração PM_{10} ao nível de zonas rurais (e também locais remotos) ou urbanas de fundo, isto é, locais em que a produção de aerossóis (antropogénicos) é geralmente pouco elevada ou inexistente. No entanto, o valor diário de $50\mu\text{gm}^{-3}$ foi ultrapassado em doze dias. Os dias relativos aos dois episódios mais intensos, de poeiras do deserto (Norte de África) e aerossóis produzidos

em fogos florestais, foram aqueles em que os níveis de PM_{10} quase que duplicaram o limite de $50 \mu g m^{-3}$, enquanto que os outros ultrapassaram o valor limite de forma pouco acentuada e estão relacionados com transporte de poeiras do deserto, de acordo com a análise efectuada.

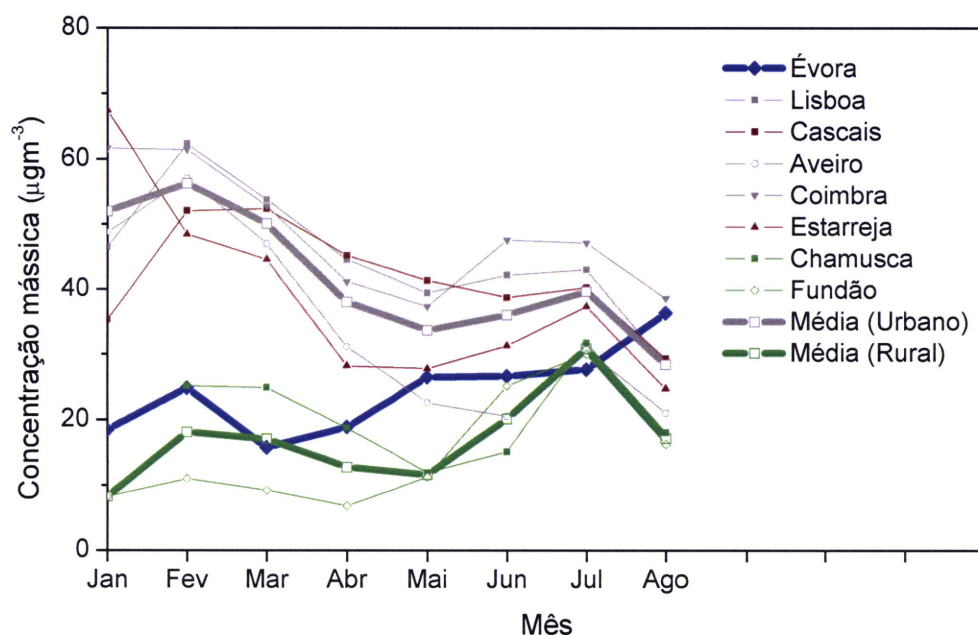


Figura 5.4 – Série temporal dos valores médios mensais da concentração mássica em Évora, em 2006, e em diferentes locais em Portugal, para 2004. Lisboa, Cascais, Aveiro, Coimbra e Estarreja são zonas de características urbanas e industriais. Chamusca e Fundão são zonas rurais. A curva grossa cinzenta é o valor médio das cinco zonas urbanas/industriais (Lisboa, Cascais, Aveiro, Coimbra e Estarreja) e a curva grossa verde representa o valor médio das zonas rurais (Chamusca e Fundão).

5.3 – Comparação entre as medições do TEOM e do Nefelómetro - casos de estudo

Nesta secção apresentam-se alguns casos de estudo em que se comparam as concentrações mássicas medidas com o TEOM e os coeficientes de dispersão medidos com o Nefelómetro. Os casos de estudo mostram quatro situações diferentes ocorridas em Évora, durante o ano de 2006: situação de baixa carga de aerossóis (secção 5.3.1),

episódio de poeiras do deserto transportadas do Sahara (secção 5.3.2), incêndios florestais (secção 5.3.3) e advecção de poluição da Europa (secção 5.3.4).

Foram calculadas retrotrajectórias com o modelo HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) [Draxler and Rolph, 2003; Rolph, 2003]. Elas permitiram obter informação sobre a origem e o percurso das massas de ar que chegaram à região de Évora.

Verificou-se a correlação entre os dois instrumentos e foram estimados valores para a eficiência mássica de dispersão, E_s , no comprimento de onda de 550 nm (equação 2.6), o que permitiu comparar com valores obtidos da literatura em que este comprimento de onda (correspondente ao máximo do espectro solar) é normalmente utilizado. Foram utilizados valores horários de concentração mássica e coeficiente de dispersão. A tabela 5.2 mostra alguns valores de eficiência mássica de dispersão referidos na literatura.

Tabela 5.2 – Alguns valores de eficiência mássica de dispersão, E_s , obtidos na literatura.

Seinfeld e Pandis, 1998	$0.7\text{-}1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para poeiras minerais, $5.1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para sulfatos, $2.0\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para nitratos, $10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para carbono elementar e $5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ relativamente a queima de biomassa.
Formenti et al., 2000	$0.65\text{-}0.89\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para poeiras provenientes do Sahara observadas no Brasil e no Suriname.
Bergin et al., 2001	$2.3\pm 1.6\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, em Beijing, podendo atingir valores mais elevados, superiores a $6\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
Carrico et al., 2003	$3.5\text{-}4.4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, no âmbito do Atlanta Supersite Experiment. Estes valores são considerados pelos autores como típicos para locais urbanos.
Andreae et al., 2002	$5.5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para sulfato e $0.52\text{-}0.71\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para poeiras. Fazem ainda referência a valores reportados por outros autores: $4\text{-}8\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para sulfatos (valor típico de $5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), $2.4\text{-}2.5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ até $4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o modo fino e $0.34\text{-}1.1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o modo grosseiro.
Alfaro et al., 2003	$1.05\pm 0.13\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, obtido na China, para poeiras do deserto.
Adam et al., 2004	0.05 e $3.26\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, em Baltimore, sendo que os valores mais elevados foram obtidos para fogos florestais.
Magi et al., 2005	$6\pm 1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para sulfato e $2.6\pm 0.9\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para carbono (orgânico+preto).
Hegg et al., 1997	$4\pm 1.1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para espécies de carbono.
Trentmann, 2002	$4.06\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ através da modelação de queima de biomassa, assumindo

	um espectro de dimensões. Cita o valor de $3.8 \pm 0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ medido por [Hobbs et al., 1996].
Wu et al., 2004	$2.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em média para a cidade de Lanzhou, na China.
Lowental e Naresh, 2004	Utilizaram os valores de $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (sulfato de amonia), $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (nitrato de amonia), $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (matéria orgânica), $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (poeiras minerais) e $0.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (modo grosseiro) para estimar a extinção de radiação. Citam outros trabalhos que indicam valores de $3\text{-}3.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para locais rurais e urbanos no Oeste dos Estados Unidos, $1.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ no Grand Canyon, $5.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na cidade do México, 6.2 (sulfatos) e 2.2 (nitratos) $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ em Los Angeles.
Sciare et al., 2005	$2.66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $4.19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para sulfato de amonia e matéria orgânica, respectivamente em Creta, no Mediterrâneo. São fornecidos outros valores da literatura: 2.5 e $3.15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para sulfato, 3.75 para aerossóis orgânicos e $3.36\text{-}4.0$ para carbono orgânico.
Vrekoussis et al., 2005	$0.21\text{-}0.96 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, também em Creta, para eventos de poeiras do deserto e $5.9 \pm 1.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $5.7 \pm 1.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para sulfato.
Xu et al., 2002	$4.0 \pm 0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para uma região agrícola no delta do Yangtze na China.
Reid et al., 2004	É feita uma revisão de propriedades ópticas de partículas de queima de biomassa. É referido um valor médio de $3.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($2.8\text{-}4.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dependente do tipo de material combustível).
IPCC, 2001	$3.6 \pm 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para queima de biomassa, $3.5 \pm 1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para continental poluído e $2.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para continental de fundo (modo de acumulação e grosseiro).

5.3.1 - Atmosfera com carga de aerossóis baixa

A figura 5.5 mostra três períodos (9-11 de Março, 22-24 de Maio e 3-4 de Julho de 2006) em que a carga de aerossóis à superfície, em Évora, é de baixa magnitude. A tabela 5.3 mostra os valores médios e desvio padrão de $C_{m,corr}^{TEOM}$, $\sigma_s(550nm)$, $E_s(550nm)$ e Expoente de Angstrom, α , para cada um dos períodos. A figura 5.6 mostra as retrotrajectórias de 120 horas relativas aos períodos em questão. As retrotrajectórias à superfície (~ 970 hPa), com origem no sector Atlântico, e os valores médios de $\sigma_s(550nm)$ (entre 21 e 30 Mm^{-1}) inserem-se no regime classificado como limpo por

[Belo, 2004]. As concentrações mássicas, entre 9 e $13 \mu\text{gm}^{-3}$, têm valores típicos para ambientes remotos/naturais ou rurais. Os valores médios de $E_S(550\text{nm})$ variaram entre 2.0 e $2.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabela 5.3 - valores médios e desvio padrão de $C_{m,corr}^{TEOM}$, $\sigma_S(550\text{nm})$, $E_S(550\text{nm})$ e α relativos aos períodos 9-11 de Março, 22-24 de Maio e 3-4 de Julho de 2006.

Período	$C_{m,corr}^{TEOM}$ (μgm^{-3})	$\sigma_S(550\text{nm})$ (Mm^{-1})	$E_S(550\text{nm})$ (m^2g^{-1})	α
9-11 de Março	12.6 ± 5.4	29.9 ± 10.6	2.8 ± 1.7	0.9 ± 0.5
22-24 de Maio	10.3 ± 4.0	19.4 ± 4.6	2.0 ± 0.7	0.9 ± 0.4
3-4 de Julho	9.4 ± 4.6	21.1 ± 10.4	2.7 ± 1.6	1.6 ± 0.2

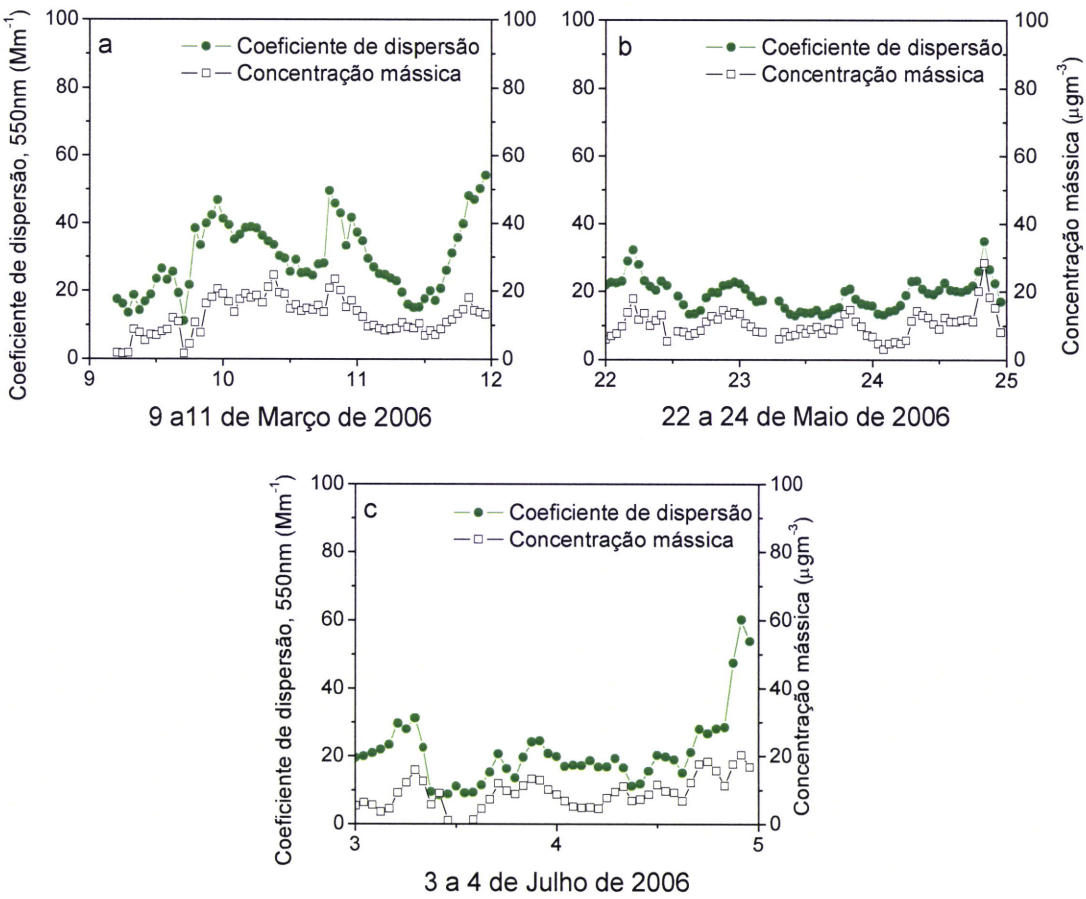


Figura 5.5 – Concentração mássica medida com o TEOM e coeficiente de dispersão obtido com o Nefelómetro em situações com baixa quantidade de aerossóis em Março (a), Maio (b) e Julho (c) de 2006.

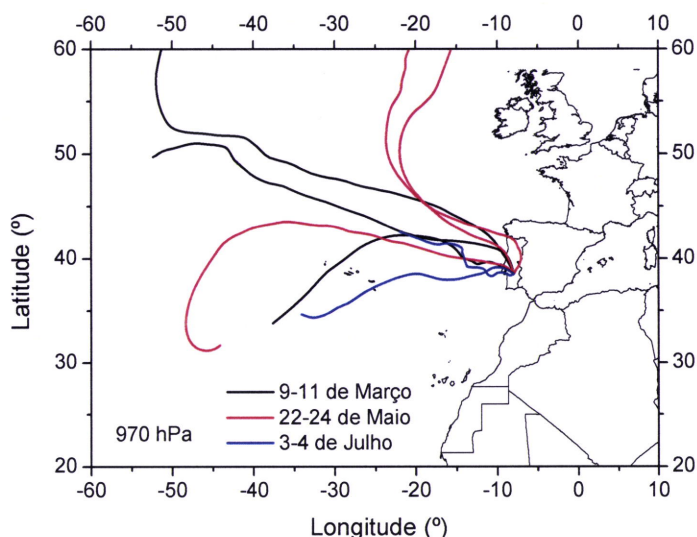


Figura 5.6 – Retrotrajectórias de 120 horas calculadas para os períodos 9-11 de Março, 22-24 de Maio e 3-4 de Julho de 2006, para Évora, com chegada às 12:00 em 970 hPa.

5.3.2 - Poeiras do deserto

A figura 5.7 mostra a concentração mássica e o coeficiente de dispersão para o período compreendido entre 25 e 29 de Maio de 2006 em que ocorreu uma intrusão de poeiras do deserto com origem no Norte de África (ver retrotrajectórias da figura 5.9). Observa-se que as trajectórias responsáveis pelo transporte das poeiras chegaram a Évora ao nível 700 hPa e não a 970 hPa; o seu transporte até à superfície poderá ter sido causado por deposição gravitacional e/ou mistura na camada limite. No dia 27, entre as 05:00 e as 10:00, o valor de $C_{m,corr}^{TEOM}$ quase quadruplicou, até valores próximos de $120 \mu g m^{-3}$, e $\sigma_s(550nm)$ aumentou de um factor próximo de 3. A tabela 5.4 mostra os valores médios e desvio padrão de $C_{m,corr}^{TEOM}$, $\sigma_s(550nm)$, $E_s(550nm)$ e α , para os dias 25 e 26 (até às 05:00, antes do episódio) e para os restantes dias em que a pluma de aerossóis já é evidente. O expoente de Angstrom tem uma queda acentuada para valores próximos de zero, indicativo de uma atmosfera carregada com partículas de grandes dimensões. $E_s(550nm)$ diminuiu de 1.6 para $1.1 m^2 g^{-1}$, agora com menor variabilidade.

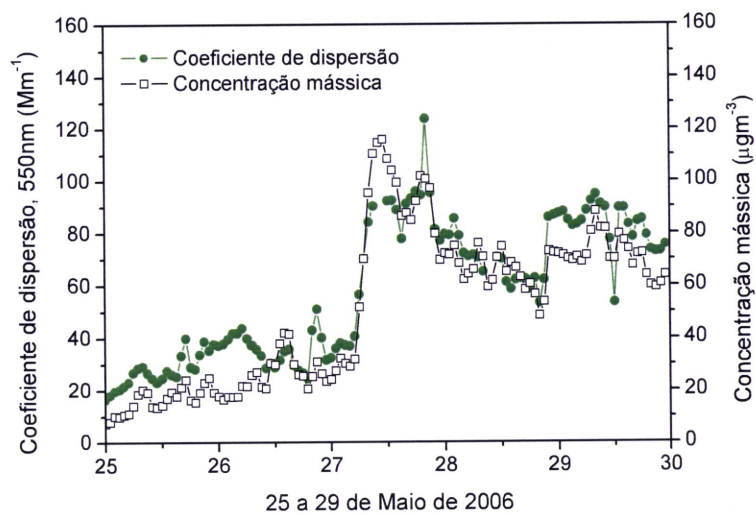


Figura 5.7 – Concentração mássica medida com o TEOM e coeficiente de dispersão obtido com o Nefelómetro, entre 25 e 29 de Maio de 2006 para um episódio de poeiras do deserto.

Tabela 5.4 - valores médios e desvio padrão de $C_{m,corr}^{TEOM}$, $\sigma_S(550nm)$, $E_S(550nm)$ e α relativos ao período 25-29 de Maio de 2006.

Período	$C_{m,corr}^{TEOM}$ (μgm^{-3})	$\sigma_S(550nm)$ (Mm^{-1})	$E_S(550nm)$ (m^2g^{-1})	α
25-26 de Maio	21.8 ± 7.9	32.1 ± 7.4	1.6 ± 0.4	1.2 ± 0.4
27-29 de Maio	75.3 ± 15.3	79.3 ± 13.0	1.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1

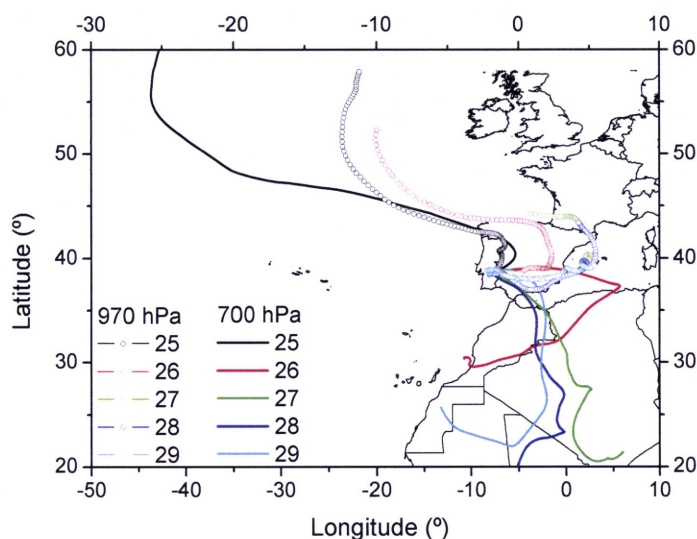


Figura 5.8 – Retrotrajectórias de 120 horas calculadas para o período 25-29 de Maio de 2006, para Évora, com chegada às 12:00 em 700 e 970 hPa.

5.3.3 - Incêndios florestais

Nesta altura do ano, Portugal é tradicionalmente fustigado por incêndios florestais, principalmente nas regiões Centro e Norte do país. A figura 5.9 mostra o aumento da carga de aerossóis, provenientes de incêndios florestais, entre 7 e 8 de Agosto, em que a concentração mássica horária chegou a atingir $120 \mu\text{gm}^{-3}$ e o coeficiente de dispersão cerca de 450 Mm^{-1} . A tabela 5.5 mostra os valores médios e desvio padrão de $C_{m,corr}^{TEOM}$, $\sigma_s(550\text{nm})$, $E_s(550\text{nm})$ e α , para o período anterior ao início do episódio mais intenso e a partir do rápido incremento na carga poluente (dia 7, cerca das 19:00). Note-se que no dia 7, os valores medidos de $\sigma_s(550\text{nm})$ (74 Mm^{-1}) e $C_{m,corr}^{TEOM}$ ($33 \mu\text{gm}^{-3}$) eram já relativamente elevados possivelmente devido à ocorrência de incêndios anteriores. O valor de α (1.9) manteve-se constante e elevado, mas $E_s(550\text{nm})$ sofreu um incremento de 2.3 para $3.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

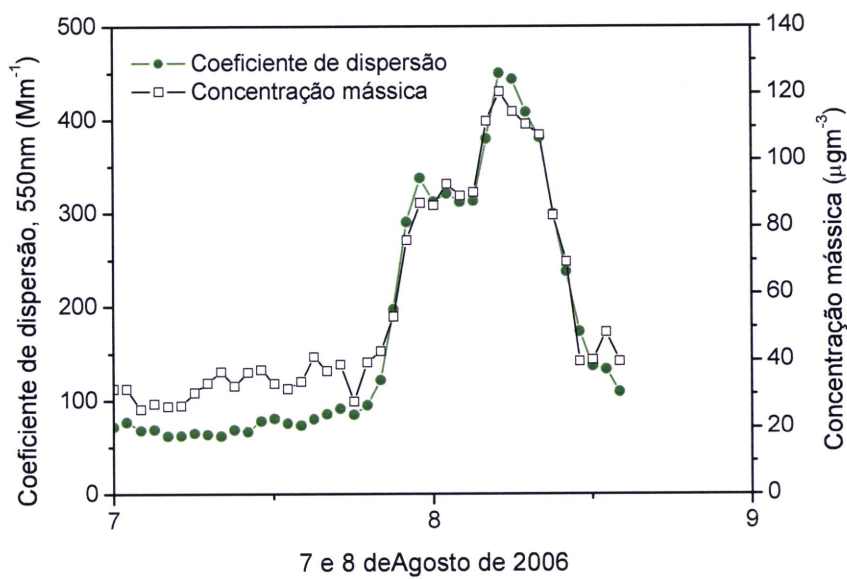


Figura 5.9 – Concentração mássica medida com o TEOM e coeficiente de dispersão obtido com o Nefelómetro, entre 7 e 8 de Agosto de 2006 para um episódio de incêndios florestais.

Tabela 5.5 - valores médios e desvio padrão de $C_{m,corr}^{TEOM}$, $\sigma_s(550nm)$, $E_s(550nm)$ e α relativos ao período 7-8 de Agosto de 2006.

Período	$C_{m,corr}^{TEOM}$ (μgm^{-3})	$\sigma_s(550nm)$ (Mm^{-1})	$E_s(550nm)$ (m^2g^{-1})	α
7 de Agosto até 19:00	32.8±4.7	74.0±9.9	2.3±0.3	1.9±0.1
Período de incêndio	79.1 ±27.9	282.1±109.9	3.5 ±0.3	1.9 ±0.03

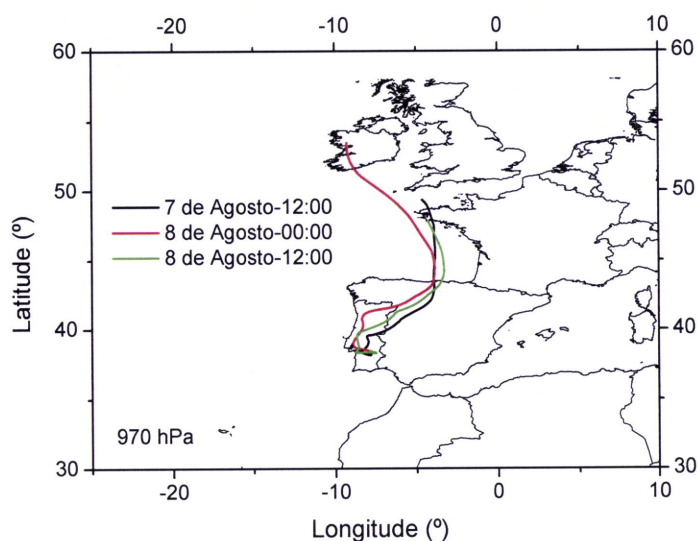


Figura 5.10 – Retrotrajectórias de 120 horas calculadas para 7 e 8 de Agosto de 2006, para Évora, com chegada às 12:00 em 970 hPa.

5.3.4 – Poluição urbana/industrial

No período compreendido entre os dias 21 (~14:00) e 22 (12:00) de Março de 2006, foi registado um súbito aumento da quantidade de aerossóis, muito acima dos valores baixos medidos antes e depois do episódio (figura 5.11). Entre as 14:00 e as 23:00 do dia 21 a concentração mássica e o coeficiente de dispersão aumentaram de um factor de 6 e 5, respectivamente. As trajectórias da figura 5.12 sugerem a advecção dos aerossóis da Europa Central (no dia 21 e 22 as trajectórias vindas da Europa passam também pela grande Lisboa). A tabela 5.6 mostra os valores médios e desvio padrão de $C_{m,corr}^{TEOM}$, $\sigma_s(550nm)$, $E_s(550nm)$ e α , antes, durante e depois do episódio. A concentração mássica aumentou até cerca de $30 \mu g m^{-3}$ durante algumas horas, valor que não pode ser considerado muito elevado, mas o pico é claramente visível devido à atmosfera se encontrar bastante limpa, como mostram os valores médios medidos, inferiores a $10 \mu g m^{-3}$, antes e depois do episódio. O valor de α (1.5) indica estarmos em presença de partículas pequenas. O valor médio de $E_s(550nm)$ aumentou durante o episódio para $5.4 m^2 g^{-1}$, em contraste com os valores de 3.2 e $3.6 m^2 g^{-1}$ observados para os períodos adjacentes.

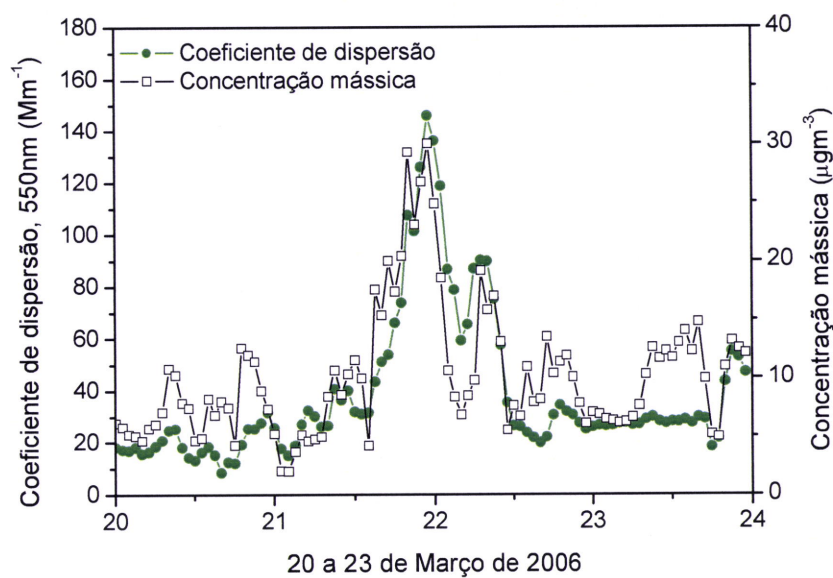


Figura 5.11 – Concentração mássica medida com o TEOM e coeficiente de dispersão obtido com o Nefelómetro, entre 20 e 23 de Março de 2006 para um episódio de poluição.

Tabela 5.6 - valores médios e desvio padrão de $C_{m,corr}^{TEOM}$, $\sigma_s(550nm)$, $E_s(550nm)$ e α relativos ao período 20-23 de Março de 2006.

Período	$C_{m,corr}^{TEOM}$ (μgm^{-3})	$\sigma_s(550nm)$ (Mm^{-1})	$E_s(550nm)$ (m^2g^{-1})	α
Antes do episódio	7.1 ± 2.8	22.3 ± 7.9	3.6 ± 1.7	1.1 ± 0.4
Durante o episódio	16.1 ± 7.6	78.6 ± 33.1	5.4 ± 2.1	1.5 ± 0.1
Depois do episódio	9.7 ± 2.9	29.5 ± 8.1	3.2 ± 0.8	0.9 ± 0.2

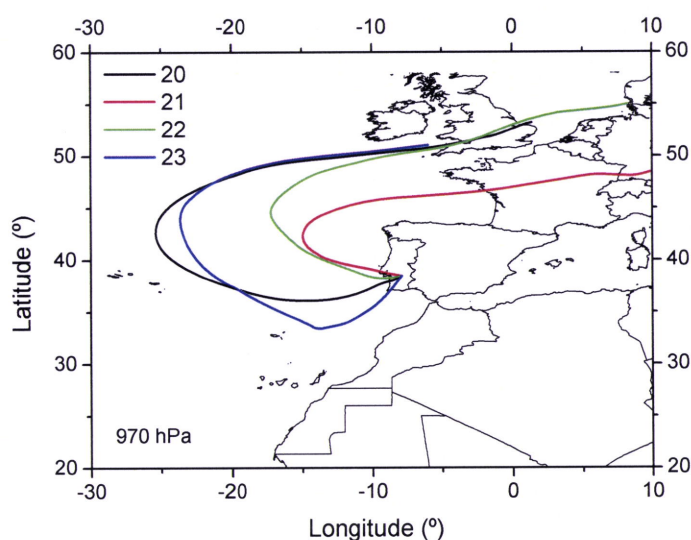


Figura 5.12 - Retrotrajectórias de 120 horas calculadas para o período de 20-23 de Março de 2006, para Évora, com chegada às 12:00 em 970 hPa.

5.3.5 – Comparação dos casos de estudo

Na tabela 5.1 observa-se que os valores de eficiência mássica de dispersão mais baixos ($0.21 - 1.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) são relativos a partículas do modo grosseiro, nomeadamente poeiras minerais; estas são menos eficientes (por unidade de massa) no que respeita à dispersão de radiação solar. Para poluição urbana e queima de biomassa temos valores a variar aproximadamente entre 3 e $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (o relatório [IPCC, 2001] apresenta valores de 3.6, 3.5 e $2.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para queima de biomassa, continental poluído e continental de fundo respectivamente). Para sulfatos (cuja origem se deve em grande parte a emissões antropogénicas) os valores indicados encontram-se tipicamente entre 4 e $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, podendo ser bastante superiores [Andreae et al., 2002] ou inferiores [Sciare et al., 2005].

A figura 5.13 mostra o coeficiente de dispersão medido com o Nefelómetro em função da concentração mássica medida com o TEOM para os casos de estudo que foram apresentados nas secções 5.3.1 a 5.3.4; na figura estão também representadas as curvas teóricas para valores de $E_s(550\text{nm}) = 1, 2, 4$ e $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os regimes distintos de aerossóis são revelados através de relações diferentes entre as medições do TEOM e do

Nefelómetro. Os valores médios de $E_s(550nm)$ apresentados anteriormente nas tabelas 5.3 a 5.6 já o deixavam antever.

Nas situações em que a atmosfera se encontrava com uma carga de aerossóis baixa, os valores de $E_s(550nm)$ variaram entre 1.6 e $3.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e podem ser comparáveis aos apresentados em [IPCC, 2001] em ambiente continental de fundo ($2.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), [Xu et al., 2002] ($4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) numa região agrícola e [Lowental e Naresh, 2004] ($3\text{-}3.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para ambiente rural.

Para o episódio de poeiras do deserto foi obtido um valor médio de eficiência mássica de dispersão de $1.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Este valor pode considerar-se semelhante a diversos valores observados na literatura ($0.21\text{-}1.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para populações de aerossóis em que o modo grosseiro é importante (como é o caso das poeiras minerais). Na figura 5.13 é visível que os valores de $E_s(550nm)$, durante o episódio, se distribuem em torno da curva representativa de $E_s(550nm) = 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

O valor de $3.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ obtido durante o episódio de fogos florestais encontra-se dentro do intervalo de valores obtidos da literatura ($3.2\text{-}5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) para este tipo de situação, e é análogo a valores médios indicados nomeadamente em [IPCC, 2001], [Trentmann, 2002] e [Reid et al., 2004].

O episódio de poluição resultou num valor médio de $5.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para a eficiência mássica de dispersão, em acordo com valores indicados na literatura para sulfatos e em zonas poluídas.

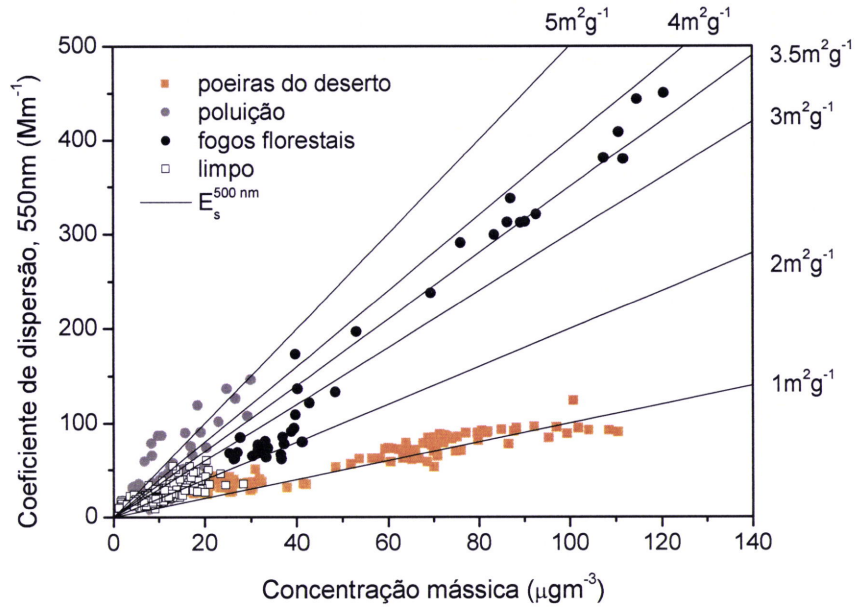


Figura 5.13 – Coeficiente de dispersão (550 nm) em função da concentração mássica para os diferentes casos de estudo. Apresentam-se também as curvas representativas das eficiências mássicas de dispersão de 1, 2, 4 e $5 m^2 g^{-1}$.

6 – Considerações e conclusões finais

De acordo com os objectivos decretados na secção 1.1 do presente trabalho, foi instalado no Centro de Geofísica de Évora um monitor de partículas de microbalança oscilante (TEOM). Este instrumento permite medir a concentração mássica PM_{10} , isto é, de partículas de diâmetro aerodinâmico inferior a $10 \mu m$. Ao adicionar o TEOM à constelação de instrumentos presentes no observatório do CGE, não só foi adquirida a aptidão de monitorizar a qualidade do ar, em tempo real, do ponto de vista da matéria particulada, em Évora, como se tornou possível complementar o estudo das propriedades microfísicas dos aerossóis à superfície.

O TEOM foi calibrado por comparação com um Impactador Gravimétrico de grande volume (HiVol) e foi obtida a respectiva equação de correcção

$$C_{m,corr}^{TEOM} = 1.66C_m^{TEOM} + 0.36 (\mu g m^{-3}).$$

Foi feita uma primeira apreciação das concentrações mássicas médias medidas em Évora, relativamente aos primeiros meses de dados obtidos com o TEOM. Foram também analisados alguns casos de estudo que permitiram comparar o TEOM com um Nefelómetro e assim avaliar as propriedades ópticas (eficiência da dispersão) de diferentes tipos de aerossóis. Face aos resultados obtidos neste trabalho pode concluir-se que:

i. O sistema de transporte adicionado ao TEOM será responsável por perdas elevadas de partículas (no modo grosseiro) e, consequentemente, o TEOM subestima significativamente a massa de partículas no ar ambiente. Estas perdas dever-se-ão sobretudo ao mecanismo de deposição gravitacional nos tubos. No entanto, a comparação com o instrumento gravimétrico permite validar as medições do TEOM através da obtenção de uma equação de calibração na forma de uma relação linear. Assim, esta equação tem em conta as perdas no sistema de transporte e também possíveis perdas de materiais voláteis (devido à temperatura de funcionamento do TEOM).

ii. Alterações no sentido de eliminar secções oblíquas dos tubos irão minimizar estas perdas. No caso de a secção de transporte não ser alterada, uma alternativa seria a mudança da cabeça de amostragem para $PM_{2.5}$, pois as perdas desta fracção de partículas são mínimas.

iii. As concentrações mássicas em Évora são geralmente baixas e comparáveis a locais com baixa carga de aerossóis. Os valores medidos mais elevados, apresentados em alguns dos casos de estudo, ficaram a dever-se ao transporte de partículas até Évora não tendo sido causados por produção local. Estudos posteriores poderão esclarecer se as outras situações em que as concentrações diárias superaram o valor limite de $50 \mu g m^{-3}$ tiveram igualmente origem externa (o que é de esperar). Évora demonstra ser um local indicado para o estudo do transporte dos aerossóis de diferentes origens a longas distâncias.

iv. Tendo em conta a precisão do instrumento (secção 3.2.4) e os valores típicos de concentração mássica medidos em Évora, dever-se-á ter em conta o período de amostragem (que o utilizador pode definir) utilizado pelo TEOM. O erro nas medições depende do período de amostragem e é maior para períodos de amostragem menores. As medições mostraram que: mais de metade dos 197 dias tiveram concentrações inferiores a $20 \mu g m^{-3}$, e mais de dois terços concentrações até $25 \mu g m^{-3}$; consideremos estes valores como típicos da concentração de fundo para Évora. Isso significa que a utilização de um período de amostragem de 10 minutos produz dados com uma incerteza de 20-25 % (erro absoluto: $5 \mu g m^{-3}$). Nos dias com concentração reduzida de partículas os valores podem ser tão baixos como $5 \mu g m^{-3}$ com incertezas de 100 %. Para se obterem incertezas inferiores a 10 %, a concentração deverá ser superior a $50 \mu g m^{-3}$. Uma resolução temporal de 1 hora (erro absoluto: $1.5 \mu g m^{-3}$) parece adequada em análise de dados do TEOM em Évora, especialmente em situações de fundo. No caso de as concentrações serem elevadas a resolução temporal pode ser aumentada para 10 minutos, se necessário. De qualquer forma, o instrumento deveria operar em contínuo com resolução de 10 minutos pois os valores de concentração para intervalos superiores são obtidos de forma independente e geralmente a incidência de um episódio não é conhecida com antecedência.

v. A relação entre as medições do TEOM e de um nefelómetro (através da eficiência mássica de dispersão) permite concluir acerca do tipo de aerossóis em situações de episódios, e assim adicionar informação à obtida com outros instrumentos instalados no CGE. Foram obtidos valores de eficiência mássica de dispersão em situações de atmosfera com níveis baixos de partículas em suspensão ($1.6\text{--}3.6\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), poeiras do deserto ($1.1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), incêndios florestais ($3.5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e poluição transportada da Europa ($5.4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$), valores comparáveis com a literatura.

Referências Bibliográficas

- Adam, M., Pahlow, M., Kovalev, V. A., Ondov, J. M., Parlange, M. B. and Nair, N., 2004. Aerosol optical characterization by nephelometer and lidar: The Baltimore Supersite experiment during the Canadian forest fire smoke intrusion. *Journal of Geophysical Research*, 109, D16S02, doi: 10.1029/2003JD004047.
- Albrecht, A. A., 1989. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, 245, 1227-1230.
- Alfaro, S. C., Gomes, L., Rajot, J. L., Lafon, S., Gaudichet, A., Chatenet, B., Maille, M., Cautenet, G., Lassere, F., Cachier, H., Zhang, X. Y., 2003. Chemical and optical characterization of aerosols measured in spring 2002 at the ACE_Asia supersite, Zhenbeitai, China. *Journal of Geophysical Research*, 108, D23, doi: 10.1029/2002JD003214.
- Allen, G., Sioutas, C., Koutrakis, P., Reiss, R., Lurmann, F. W. And Roberts, P., 1997. Evaluation of the TEOM method for measurement of ambient particulate mass in urban areas. *Journal of Air and Waster Management Association* 47, 682-689.
- Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A., 2001. Source apporgionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area in the Western European Coast. *Atmospheric Environment*, 39, 3127-3138.
- Andreae, T. W., Andreae, M. M., Ichoku, C., Maenhaut, W., Cafmeyer, J., Karniely, A., Orlovsky, L., 2002. Light scattering by dust and anthropogenic aerosol at a remote site in the Negev desert, Israel. *Journal of Geophysical Research*, 107, D2, 10.1029/2001JD900252.

- APEG, 1999. Source apportionment of airborne particulate matter in the United Kingdom. The First Report of the Airborne Particles Expert Group, Department of Environment, Transport and the Regions, London. 157 pp.
- Areskoug, H., Johansson, C., Alesand, T., Hedberg, E., Ekengrena, T., Vesely, V., Wideqvist, U. and Hanson, H-C., 2004. Concentrations and sources of PM₁₀ and PM_{2.5} in Sweden. ITM-Report 110. Institute of Applied Environmental Research and Swedish Environmental Protection Agency. 22 pp.
- Ariola, V., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Marcazzan, G., Mazzei, F., Nava, S., Garcia-Orellana, I., Prati, P., Valli, G., Vecchi, R., Zucchiatti, A., 2006. Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy). *Chemosphere*, 62, 226-232.
- Artiñano, B., Querol, X., Salvador, P., Rodríguez, S., Alonso, D., Alastruey, A., 2001. Assessment of airborne particulate levels in Spain in relation to the new EU-directive. *Atmospheric Environment*, 35, Supplement No 1, S43-S53.
- Baron P.A. e Willeke, K., 2001. Aerosol Measurement. Principles, techniques and applications. John Wiley and Sons, Inc. "2nd Edition. 1130 pp.
- Belo, N., 2004. Caracterização das propriedades ópticas dos aerossóis à superfície, na região de Évora, Tese de Lic. Departamento de Física da FCUL. 118 pp.
- Bergin, M. H., Cass, G. R., Xu, J., Fang, C., Zeng, L. M., Yu, T., Salmon, L.G., Kiang, C. S., Tang, X. Y., Zhang, Y. H. and Chameides, W. L., 2001. Aerosol radiative, physical and chemical properties in Beijing during June 1999. *Journal of Geophysical Research*, 106, D16, 17969-17980.
- Brink, H., 2004. Artefacts in measuring (the composition of) Particulate Matter in Europe: introducing INTERCOMP2000. *Atmospheric Environment*, 38, 6457.

- Brockmann, J. E., 2001 – Sampling and Transport of Aerosols. In Baron P.A. e Willeke, K. “Aerosol Measurement. Principles, techniques and applications”. John Wiley and Sons, Inc. “2nd Edition, 2001.
- Carrico, C. M., Bergin, M. H., Xu, J., Baumann, K., Maring, H., 2003. Urban aerosol radiative properties: Measurements during the 1999 Atlanta Supersite Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 108, D7, doi: 10.1029/2001JD001222.
- Charron, A., Harrison, R. M., Moorcroft, S., Booker, J., 2004. Quantitative interpretation of divergence between PM₁₀ and PM_{2.5} mass measurement by TEOM and gravimetric (Partisol) instruments. *Atmospheric Environment*, 38, 415-423.
- Costa, M. J., 2004. Aerosol and cloud satellite remote sensing: monitoring and modelling using passive radiometers, Tese de Doutoramento. Departamento de Física, Universidade de Évora. 233 pp.
- David Muir, 2000. New directions: The suitability of tapered element oscillating microbalance (TEOM) for PM₁₀ monitoring in Europe. The use of PM₁₀ data as measured by TEOM for compliance with the European Air Quality Standard. *Atmospheric Environment*, 34, 3209-3212.
- de Freitas, 2006. Condições meteorológicas sinópticas e de mesoscala durante episódios de poluição atmosférica por matéria particulada na área da grande Lisboa. Tese de Mestrado. Departamento de Física, Universidade de Évora. 172 pp.
- DETR, 1999. The First Phase Air Quality Review and Assessment: A summary. DETR, Welsh Office, Scottish Office, Departement of Environment for Northern Ireland.
- DGA, 1998. Relatório de Campanha de Caracterização da Qualidade do Ar. Évora/Beja, 7 a 27 de Outubro de 1998. Direcção Geral do Ambiente.

Dingenen, R. V., Raes, F., Putaud, J., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H., Harrison, R. M., Hüglin, C., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wahlin, P., 2004. A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2561-2577.

Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Elias, T., A.M. Silva, N. Belo, S. Pereira, P. Formenti, G. Helas, and F. Wagner (2006): Aerosol extinction in a remote continental region of the Iberian Peninsula during summer, *Journal of Geophysical Research*, 111, D14204, doi:10.1029/2005JD006610.

Formenti, P., 2000. Measurements of Aerosol Properties in the Troposphere. PhD Thesis, Utrecht University. 186 pp.

Gehrig, R. and Buchmann, B., 2003. Characterizing seasonal variations and spatial distribution of ambient PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmospheric Environment*, 37, 2571-2580.

Green, D., Fuller, G., Barrat, B., 2001. Evaluation of TEOM “correction factors” for assessing the EU Stage 1 limit values for PM₁₀. *Atmospheric Environment*, 35, 2589-2593.

Harrison, D., Maggs, R., Booker, J., 2006. UK Equivalence Program for Monitoring of Particulate Matter. Final Report for Department for the Environment, Food and Rural affairs; Welsh Assembly Government; Scottish Executive; Departement of Environment for Northern Ireland.

- Hauck, H., Berner, A., Frischer, T., Gomiscek, B., Kundi, M., Neuberger, M., Puxbaum, H., Preining, O., AUPHEP-Team, 2004. AUPHEP-Austrian Project on Health Effects of Particulates. *Atmospheric Environment*, 38, 3905-3915.
- Hegg, D.A., Livingston, J., Hobbs, P.V., Novakov, T., Russell, P., 1997. Chemical Apportionment of Aerosol Column Optical Depth off the Mid-Atlantic Coast of the United States; *Journal of Geophysical Research*, 102 (D21), 25293-25303.
- Hinds, W. C., 1999. Aerosol Technology properties, behaviour and measurement of airborne particles. John Wiley & Sons, Inc, 2nd Ed. 483 pp.
- Houthuijs, D., Breugelmans, O., Hoek, G., Vaskovi, É., Miháliková, E., Pastuszka, J. S., Jirik, V., Sachelarescu, S., Lolova, D., Meliefste, K., Uzunova, E., Marinescu, C., Volf, J., de Leeuw, F., van de Wiel, H., Fletcher, T., Lebret, E. and Brunekreef, B., 2001. PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations in Central and Eastern Europe: results from the CESAR study. *Atmospheric Environment*, 35, 2757-2771.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Climate Change 2001: Radiative Forcing of Climate Change, edited by Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., and Xiaosu, D., Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001.
- Keary, J., Jennings, S. G., O'Connor, T. C., McManus, B. and Lbe, M., 1998. PM₁₀ concentration measurements in Dublin city. *Environmental Monitoring and Assessment*, 52, 3-18.
- King, A. M., Pless-Mulloni, T., Merefield, J., Stone, I., 2000. New directions: TEOMs and the volatility of UK non-urban PM₁₀: a regulatory dilemma?. *Atmospheric Environment*, 34, 3209-3212.

- Lee, K. W. e Mukund, R., 2001 – Filter Collection. In Baron P.A. e Willeke, K. “Aerosol Measurement. Principles, techniques and applications”. John Wiley and Sons, Inc. “2nd Edition, 2001.
- Lin, J. J. e Tai, H., 2001. Concentrations and distributions of carbonaceous species in ambient particles in Kaohsiung City, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 35, 2627-2636.
- Lowenthal, D. H., Naresh, K., 2004. Variation of mass scattering efficiencies in IMPROVE. *Journal of Air and Waster Management Association*.
- Magi, B. I., Hobbs, P. V., Kirchstetter, T. W., Novakov, T., Hegg, D. A., Gao, S., Redemann, J. and Schmid, B., 2005. Aerosol Properties and Chemical Apportionment of Aerosol Optical Depth at Locations off the U.S. East Coast in July and August 2001. *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol62, 919-933.
- Muckler, P., 1999. Test Report on the examination concerning the comparison of the concentration measuring instrument for airborne particulates TEOM Model 1400a, Revision B, from Rupprecht & Patashnick Co., Inc. with reference method for airborne particulates.
- NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, 2006.
- Patashnick, H. and Rupprecht, E. G., 1991. Continuous PM-10 Measurements Using the Tapered Element Oscillating Microbalance. *Journal of Air and Waster Management Association* 41 (8), 1079-1084.
- Pereira, S., Formenti, P., Silva, A. M. Medição de espessuras ópticas em Évora com um radiômetro MFRSR-7., 2003. Livro de Resumos do 1º Congresso de Pós-Graduação em Ciências da Terra, Clima e Espaço da Universidade de Évora.

- Pinto, J. P., e Grant, L. D., 1998. Approaches to monitoring of air pollutants and evaluation of health impacts produced by biomass burning. Health Guidelines for Vegetation Fire Events, Lima, Peru, 6-9 October 1998 Background Papers.
- Querol, X., Alastruey, A., Rodríguez, S., Viana, M. M., Artiñano, B., Salvador, P., Mantilla, E., Garcia do Santos, S., Fernandez Patier, R., de La Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menéndez, M., Gil, J. J., 2004. Levels of particulate matter in rural, urban and industrial sites in Spain. *Science of the Total Environment*, 334-335, 359-376.
- Reid, J. S., Eck, T. F., Christopher, S. A., Koppmann, R., Dubovik, O., Eleuterio, D. P., Holben, B. N., Reid, E. A. and Zhang, J., 2004. A review of biomass burning emissions part III: intensive optical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4, 5201-5260.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastruey, A., Viana, M., Alarcón, M., Mantilla, E., Ruiz, C. R., 2004. Comparative PM₁₀-PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Science of the Total Environment*, 328, 95-113.
- Rolph, G.D., 2003. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Rosenfeld, D., 2000. Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution. *Science*, 287, 1793-1796.
- Salvador, P., Artiñano, B., Alonso, D., G., Querol, X., Alastruey, A., 2004. Identification and characterization of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment*, 38, 435-447.
- Salter, L. F. e Parsons, B., 1999. Field trials of the TEOM and Partisol for PM₁₀ monitoring in the St Austell china clay area, Cornwall, UK. *Atmospheric Environment*, 33, 2111-2114.

- Santos, D. N., 2005a. Identificação e caracterização de plumas provenientes de centrais termoelectricas a partir de tecnologias de detecção remota em altitude e à superfície, Tese de Mestrado. Departamento de Física, Universidade de Évora. 87 pp.
- Santos, D. N., 2005b. Aerosol Radiative Forcing over the south of Portugal: a combination of surface and satellite measurements. Proceedings of J. Aerosol Conference, ISBN 9080915939, pp409, European Aerosol Conference, Ghent, Bélgica, 28 de Agosto a 2 de Setembro.
- Schwab, J. J., Spicer, J., Demerjian, L., Ambs, J. L., Felton, H. D., 2004. Long-Term field characterization of tapered element oscillating microbalance and modified tapered element oscillating microbalance samplers in urban and rural New York State locations. *Journal of Air and Waster Management Association* 54, 1264-1280.
- Sciare, J., Oikonomou, K., Cachier, H., Mihalopoulos, N., Andreae, M. O., Maenhaut, W. and Sarda-Estève, R., 2005. Aerosol mass closure and reconstruction of the light scattering coefficient over the Eastern Mediterranean Sea during the MINOS campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2253-2265.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics, from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc. 1326 pp.
- Silva, A.M., Costa, M. J., Elias, T., Formenti P., Belo, N., Pereira S., "Ground based aerosol monitoring at Évora, Portugal. *Global Change Newsletter*, Issue Nº 56, pp 6-9, December 2003.
- Soutar, A., Watt, M., Cherrie, J. W., Seaton, A., 1999. Comparison between a personal PM10 sampling head and the tapered element oscillating microbalance (TEOM) system. *Atmospheric Environment*, 33, 4373-4377.

- Trentmann, J., Andreae, M. O., Graf, H. F., Hobbs, R. D., Ottmar, R. D. And Trautmann, T., 2002. Simulation of a biomass-burning plume: Comparison of model with observations. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D2), 10.1029/2001JD000410.
- Twomey, S., 1974. Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Research*, 8, 1251-1256.
- VanOsdell, D. W., 1991. Test of the Rupprecht and Patashnick TEOM PM10 Sampler Inlet at 2 and 24 km/h. US Environmental Protection Agency, AREAL Research Triangle Park, NC., K A Rehme, Project Officer.
- Vega, E., Reyes, E., Wellens, A., Sánchez, G., Chow, J. C., Watson, J. G., 2003. Comparison of continuous and filter based mass measurements in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 37, 2783-2793.
- Vrekoussis, M., Liakakou, E., Koçak, M., Oikonomou, K., Sciare, J., Mihalopoulos, N., 2005. Seasonal variability of optical properties in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 39, 7083-7094.
- Wu, Z., Bo, H., Chen, C., Du, P., Zhang, L. And Feng, G., 2004. Scattering properties of atmospheric aerosols over Lanzhou City and applications using integrating nephelometer. *Advances in Atmospheric Sciences*, Vol 21, NO 6, 848-856.
- Whitby, K. T., 1978. The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 135-159.
- Xu, J., Bergin, M. H., Yu, X., Liu, G., Zhao, J., Carrico, C. M., Baumann, K., 2002. Measurement of aerosol chemical, physical and radiative properties in the Yangtze delta region of China. *Atmospheric Environment*, 36, 161-17.